现代物理基础丛书 59

内应力衍射分析

姜传海　杨传铮　编著

科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

现代物理基础丛书 59

内应力衍射分析

姜传海 杨传铮 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

内应力是指产生应力的各种因素不存在时，材料内部依然存在并且自身保持平衡的弹性应力。一般它分为第Ⅰ类、第Ⅱ类和第Ⅲ类应力。本书是基于第Ⅰ类和第Ⅱ类应力分别引起射线衍射线的位移和宽化效应而进行的内应力衍射测定、分析及应用的专业书籍。全书分 14 章。为了避免深奥的弹性力学理论，本书第 1 章直接进入内应力定义、分类、衍射效应，按应力分布的三轴、两轴和单轴应力状态的特征及其主应力状态，通过材料的弹性常数(或参数)——杨氏模量、泊松比、刚度和柔度，把应力和应变(应变和应力)联系起来。第 2 章是晶体学、射线源(包括普通 X 射线源、同步辐射和中子源)和衍射原理简介。下面分别介绍宏观应力测定一般原理和方法、实验测定设备、各向同性试样的应力分析技术、各向异性试样应力分析技术和应力测定的实验技巧和误差，共 5 章。第 8 章为微观应力和相关衍射宽化效应的线形分析。第 9 章为形变金属材料中的位错和微结构的线形分析。作为应用把机械加工和表面处理引起的残余应力分析、焊接应力分析分别列入第 10 章和第 11 章。喷丸引起的宏观残余应力和喷丸材料的晶块细化、微观应变和位错分别列入第 12 章和第 13 章。最后一章专门介绍三种典型的绿色电池(镍-氢电池、石墨/$LiCoO_2$和石墨/$LiFePO_4$ 电池)在充放电过程中，由于氢离子和锂离子在正负极活性材料中脱-嵌引起材料内应力(包括第Ⅰ类应力和第Ⅱ类应力)和精细结构变化的分析研究，阐明了这三种电池在充放电过程中导电的物理机制。

本书不仅可供材料、机械、道桥、高铁、城市轨交、航空航天和航海等相关工程技术人员阅读和工作参考，还可供高等院校和研究院所与材料科学、材料物理、物理测试(特别是从事衍射分析)相关专业的教师、科研人员及研究生教学参考和工作参考。

图书在版编目(CIP)数据

内应力衍射分析/姜传海，杨传铮编著. —北京：科学出版社，2013
(现代物理基础丛书；59)

ISBN 978-7-03-038940-4

Ⅰ.内… Ⅱ.①姜… ②杨… Ⅲ.①内应力-射线衍射分析 Ⅳ.①O343②O657.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013) 第 250453 号

责任编辑：刘凤娟／责任校对：钟 洋
责任印制：赵德静／封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

源海印刷有限责任公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2013 年 11 月第 一 版 开本：720 × 1000 1/16
2013 年 11 月第一次印刷 印张：27 1/4
字数：519 000

定价：129.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

主要作者介绍



姜传海，男，1963 年 9 月生，汉族，教授，博士生导师。

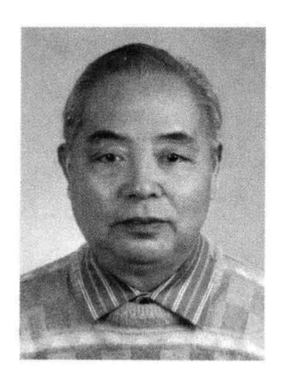
1983 年 7 月毕业于兰州大学物理系，1983 年 8 月～1995 年 8 月在哈尔滨汽轮机厂材料研究所工作，1995 年 9 月～2000 年 2 月在哈尔滨工业大学材料科学与工程学院攻读博士学位，2001 年 3 月～2003 年 11 月在上海交通大学材料科学与工程学院从事博士后工作。2001 年 12 月至今，在上海交通大学材料科学与工程学院从事材料表征、教学和实验技术开发研究。2007 年在法国国立高等工程技术学院(ENSAM)做高级访问学者。

现担任中国机械工程学会材料分会理事及残余应力专业委员会副主任兼秘书长、中国机械工程学会失效分析分会理事及喷丸技术专业委员会常务副主任、中国机械工程学会理化检验分会理事、中国晶体学会理事及粉末衍射专业委员、中国物理学会 X 射线衍射专业委员、上海市物理学会 X 射线与同步辐射专业委员会主任等。

开设有材料组织结构表征、X 射线衍射原理和技术、材料近代物理测试方法、不完整晶体结构及其分析方法、同步辐射技术及其应用课程。

共主持国家级、省部级及大中型企业科研项目 50 余项，发表论文 200 余篇，被 SCI 及 EI 检索 150 余篇。

著作有《材料的射线衍射和散射分析》《X 射线衍射技术及其应用》《材料组织结构表征》和《中子衍射技术及其应用》。



杨传铮, 男，1939 年 8 月生，侗族，教授。

1963 年 6 月毕业于上海科学技术大学金属物理专业。1963 年 7 月～1988 年 9 月在中国科学院上海冶金研究所从事材料物理和 X 射线衍射及电子显微镜应用方面的研究。1988 年 10 月～1993 年 5 月先后应美国 EXXON 研究与工程公司和美国 Biosym 技术有限公司邀请，在美国长岛 Brookhaven 国家实验室(BNL)从事材料的同步辐射和中子衍射散射合作研究。1993 年 6 月～1999 年 8 月在上海大学物理系任教，退休。

先后给研究生开设激光光谱学、物质结构研究的理论与方法、同步辐射应用基础和应用物理前沿系列讲座等课程。先后在各种期刊杂志上发表相关论文 60 多篇。《材料科学中的晶体结构和缺陷的 X 射线研究》获 1982 年国家自然科学四等奖(排名第二)，《遥控式 X 射线貌相机》获 1984 年上海市重大科研成果三等奖(排名第一)。

曾任中国物理学会 X 射线专业委员会第一届委员(1982～1998)兼秘书长(1982~1986)，上海市物理学会 X 射线专业委员会第一届委员兼秘书长(1982~1992)，上海市金属学会理事，兼材料专业委员会副主任。现任上海市物理学会 X 射线和同步辐射专业委员会资深委员。

著作有《物相衍射分析》《晶体的射线衍射基础》。

2004 年 3 月～2011 年 10 月应中国科学院上海微系统与信息技术(原冶金)研究所之聘，对纳米材料和电池活性物质及电极过程进行大量研究，又发表论文 40 多篇。新著有《同步辐射 X 射线应用技术基础》《纳米材料的 X 射线分析》《材料的射线衍射和散射分析》《X 射线衍射技术及其应用》和《中子衍射技术及其应用》。

前　言

内应力是指产生应力的各种因素不存在时 (如外力去除、温度已均匀、相变结束等)，由于不均匀的塑性变形 (包括由温度及相变等引起的不均匀体积变化)，在材料内部依然存在，并且自身保持平衡的弹性应力。它一般分为三类，即第 I 类、第 II 类和第 III 类应力。

材料中第 I 类内应力的作用与平衡范围为宏观尺寸，此范围包含了无数个小晶粒。材料中第 II 类内应力的作用与平衡范围为晶粒尺寸数量级。材料中第 III 类内应力的作用与平衡范围为晶胞尺寸数量级，是原子之间的相互作用应力，如晶体缺陷–空位、间隙原子或位错等周围的应力场。

英美文献中把第 I 类应力称为 "宏观应力"，第 II 类和第 III 类应力称为 "微观应力"。而我国的科学技术工作者比较习惯于把第 I 类应力称为 "残余应力"，把第 II 类应力称为 "微观应力"，而把第 III 类应力称为晶格 (点阵) 畸变应力或超微观应力。

本书基本采用英美的分类，同时基于本书主要研究讨论第 I 类和第 II 类应力的衍射分析，为了避免概念混淆，采用 "内应力" 的名称，其中包括宏观应力和微观应力。在讨论第 I 类 (宏观) 应力时，又常与残余应力混用。

测定应力的方法有多种，如应力释放法、磁性方法、超声波方法和应力衍射测定法等，但以衍射法最为直接，衍射法具有其他方法不可比拟的优点。

在一般衍射专业书籍中都有一章介绍应力的衍射法测定内容，在此列出已有的 9 本专著及文集。

(1) 张定铨, 何家文. 材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用. 西安：西安交通大学出版社，1999.

(2) 安正植，王文宇. X 射线应力测定方法. 长春：吉林大学出版社，1990.

(3) 袁发荣，伍尚礼. 残余应力的测试与计算. 长沙：湖南大学出版社，1987.

(4) 〔日〕米谷茂. 残余应力的发生和对策. 朱荆璞，邵会孟, 译. 北京：机械工业出版社，1983.

(5) Hutchings M T, Withiers P J，Holden T M, et al. Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction. New York: CRC Press, 2005.

(6) Hutchings M T, Krawitz A D. Measurement of residual stress in materials using neutron diffraction. Proccedings of Technical Meeting. Vienna, 2003.

(7) Hauk V. Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods. Amsterdam: Elsevier, 1997.

(8) Noyan I C, Cohen J B. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation. Berlin: Springer, 1987.

(9) 日本材料学会志. X 线应力测定法. 东京: 株式会社养贤堂，1966.

此外，还有许多应力测定标准:

(1) 1971 年美国汽车工程师学会发布第一个行业标准 SAE J784a "Residential Stress Measurement by X-ray Diffraction".

(2) 1973 年日本材料学会颁布第一个国家标准 JSMS-SD-10-73 "Standard Method for X-ray Stress Measurement".

(3) 欧盟标准委员会 (CEN) 于 2008 年 7 月 4 日批准了新的 X 射线衍射残余应力测试标准 EN 15305-2008 "Non-destructive Testing-test Method for Residual Stress Analysis by X-ray Diffraction".

(4) 美国试验材料学会 (ASTM) 于 2010 年 7 月发布了最新的美国标准版本 ASTM E915-10 "Standard Test Method for Verifying the Alignment of X-ray Diffraction Instrumentation for Residual Stress Measurement".

(5) 中华人民共和国标准 GB7704—87"X 射线应力测定方法".

作者阅读了上述的 9 本书，并对它们的内容、材料的组织、书的结构等进行了对比分析，感到每本书都各有特点、各有所长，但也都有些美中不足。由于第一作者长期从事应力 X 射线衍射测量和应用方面的教学和科学研究工作，培养了许多硕士、博士研究生，积累了许多资料，我们想通过合作以较新的组织结构和全新手法编著一本这方面的书, 并定名为《内应力衍射分析》。除书面的署名作者外，参与编著的还有吴雪艳博士和詹科博士。

本书共分为 14 章, 内容介绍如下。

第 1 章作为绪论 (内应力概述)，其中包括：内应力的定义及其由来、内应力状态分类、内应力的种类及衍射效应、内应力对材料和部件性能的影响、测定应力的各种方法、用衍射法测定应力的发展简史和内应力的去除与调整。重点是：为了避免深奥的弹性力学理论，直接进入按应力分布的三轴、两轴和单轴应力状态的特征及其主应力状态介绍，通过材料的弹性常数 (或参数)—— 杨氏模量、泊松比、刚度和柔度，把应力和应变 (应变和应力) 联系起来。

第 2 章是晶体学、射线源 (包括普通 X 射线源、同步辐射源和中子源) 和衍射原理简介。

第 3 章 ~ 第 7 章以循序渐进的手法分别介绍宏观应力测定的一般原理和方法、实验测定设备、各向同性试样的应力分析技术、各向异性试样应力分析技术和应力测定的实验技术技巧和误差。

第 8 章为微观应力和相关衍射宽化效应的线形分析。第 9 章为形变金属材料中的位错和微结构的线形分析。这两章是关于第Ⅱ类 (微观) 应力、微纳米晶和晶体缺陷 (如堆垛层错和位错等) 引起衍射线宽化效应的所谓 “线形分析” 及应用。这方面的内容比前面列出的 9 本书中的篇幅有很大扩充和加强。

作为应用把机械加工和表面处理引起的残余应力、焊接应力分别列入第 10 章、第 11 章，喷丸引起的宏观残余应力和微结构 (包括晶粒细化、微观应变和位错) 分别列入第 12 章和第 13 章。第 10 章的内容比较广泛，第 12 章和第 13 章的内容是作者多年从事的领域，许多资料和例子取自研究生的论文 (硕士学位论文、博士学位论文和发表的论文)。

最后一章 (第 14 章) 专门介绍三种典型的绿色电池 (镍–氢电池、石墨/$LiCoO_2$ 和石墨/$LiFePO_4$ 电池) 在充放电过程中，由于氢离子或锂离子在正负极活性材料中脱–嵌引起的内应力 (包括宏观应力和微观应力) 和精细结构随充放电的进程而变化的情况。在分析研究这些变化与充放电深度的关系基础上，阐明了这三种电池在充放电过程中全新的导电物理机制。

涉及应用实例的这五章，虽然以宏观应力为主，但也有许多微观应力的实例，有些测试对象同时存在宏观应力和微观应力。关于微观应力 (应变) 及其宽化效应在疲劳部件中的应用，作者做了大量工作，并在疲劳部件的检测和部件结构的改进方面发挥了重要作用，由于保密等各种因素，本书未能给出。

本书的创新处和特点如下：

(1) 系统性。就宏观应力而言，对应力的起源、测量的一般原理和方法、实验设备、分析技术和实验技巧、测定实例和应用作了系统的介绍；对微观应力和缺陷宽化的原理、实验线形半宽度正确测量、仪器宽化的扣除，以及多重宽化效应的分离和微观应变的求解、缺陷参数 (层错几率和位错密度) 的计算及实际应用都系统地作了介绍；就实际应用而言，除重点介绍焊接应力和喷丸应力外，还在 “机械加工和表面处理残余应力分析” 一章中介绍多种原因产生的应力。

(2) 全面性和完整性。所列的 9 本书中，要么只介绍 X 射线，要么只介绍中子衍射，而本书既介绍了实验室 X 射线衍射的应力测定，也介绍了同步辐射 X 射线衍射的应力测定，还介绍中子衍射测定应力 (应变) 的方法；就实验方法而言，既介绍一般的同倾法、侧倾法，还介绍了在此基础上发展出的各种方法 (见第 5 章)，也介绍了二维 X 射线衍射法、X 射线残余应力的层析扫描测定法；实际例子的介绍也比较全面，以宏观应力为主，但也包括微观应力分析和晶体缺陷 (位错和层错) 的例子。

(3) 全书章节的安排循序渐进，一环扣一环，紧凑性和可读性强。各部分内容所占比例为基础 (第 1 章、第 2 章):[宏观应力测定原理和方法 (第 3 章) ＋实验设备 (第 4 章) ＋应力分析技术 (第 4 章、第 5 章) ＋应力测定的实验技巧和误差

(第 7 章)]:微观应力的衍射线形分析: 应用实例 =2:5:2:5，这样的比例看来是比较合理的。

(4) 在许多章节中注入了作者最新研究成果，如第 8 章衍射线多重宽化效应分离的最小二乘方法，以及纳米晶的平均晶粒尺度、微观应变和堆垛层错几率的求解；第 9 章除了从测得的均方应变求位错密度的 Fourier 方法、Williamson 方法及其改进、王煜明方法外，还介绍了分离微晶–位错、微晶–位错–层错多重效应的最小二乘法。不但求得微晶大小、堆垛层错几率和位错密度，还简单介绍了从单条衍射线求解晶块尺度、微观应变和位错密度的 Voigt 方法。

(5) 第二作者与其合作者对镍–氢电池和锂离子电池在充电过程和放电过程中，测定了正负极活性材料宏观应变、微观应变和精细结构参数，研究分析了它们随充放电深度的变化规律，在追究其起因时发现，内应力是氢原子 (镍–氢电池) 或锂原子 (锂离子电池) 在正负极活性材料中的脱–嵌所引起的。根据化学电源 (电池) 在充放电过程中的氧化和还原，无论是充电过程还是放电过程，都是分别在正负极上发生的原则，从而对导电的相变理论产生质疑。相变过程的氧化和还原都是在一个电极上，并分别在充电和放电时发生，而且实验研究证明，在充电过程中 β-$Ni(OH)_2$(镍–氢电池) 和 $LiCoO_2$(石墨/$LiCoO_2$ 电池) 并没有发生相变。在此基础上提出，在充电过程中氢原子 (镍–氢电池) 脱离 β-$Ni(OH)_2$ 点阵到达正极–电解液界面失去一个电子 (氧化) 变成离子 (H^+)，进入电解液，在电场的作用下，定向地向负极迁移运动，到达电解液–负极界面时获得从外电路来的电子 (还原) 成原子，嵌入负极的导电机制。放电过程则与上述过程相反。

与此相似，对于锂离子电池，是锂原子在正负极的脱–嵌，氧化和还原的主体是锂原子。这是本书第 14 章内容对化学电源的一个全新的、重要的贡献。这是所有应力测定和分析方面论文和书籍均未提到的。

作者在总结前人经验的基础上，在全书的组织结构、取材、编写手法，以及创新上作了很大努力，但不妥之处难免存在，敬请读者批评指正，在此深表谢意。最后，感谢科学出版基金的资助。

姜传海　杨传铮

2012 年 12 月于上海交通大学材料与工程学院

目　　录

第 1 章　内应力概述

美国 Ismail C. Noyan 博士和 Jerome B. Cohen 教授 1987 年合编的《残余应力衍射测量和诠释》(*Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation*)的第 1 章引言开头有这么一段话："公元前 200 年，中国手工业者制造了厚的扁平圆盘，一面被抛光，而另一面为浮雕铸造样，然后对其进行加热和淬火处理。当这只'魔镜'平的一面被照亮时，反射显示出圆盘另一边的浮雕图样！由于具有不同厚度断面的冷却速率不同，在平的一面发生了畸变，其模仿出浮雕的图样。据我们了解，这是首次对残余应力和应变的应用。"

1.1　内应力及其由来

1.1.1　内应力的定义

内应力 (internal stress) 是指产生应力的各种因素不存在时 (如外力去除、温度已均匀、相变结束等)，由于不均匀的塑性变形 (包括由温度及相变等引起的不均匀体积变化)，材料内部依然存在并且自身保持平衡的弹性应力，又称为残余应力 (residual stress)。内应力的存在，对材料的疲劳强度及尺寸稳定性等均造成不利的影响。另外，出于改善材料性能的目的 (如提高疲劳强度)，在材料表面还要人为引入压应力 (如表面喷丸)。总之，内应力是一个广泛而重要的问题。

当多晶材料中存在内应力时，必然还存在内应变与之对应，造成材料局部区域的变形，并导致其内部结构 (原子间相对位置) 发生变化，从而在 X 射线衍射谱线上有所反映，通过分析这些衍射信息，就可以实现内应力的测量。目前虽然有多种应力的方法，但 X 射线应力测量方法最为典型。这种方法理论基础比较严谨，实验技术日渐完善，测量结果十分可靠，并且又是一种无损测量方法，因而在国内外都得到普遍的应用。

1.1.2　内应力的起源

关于"残余应力的产生"，在日本米谷茂著的《残余应力的产生和对策》第 3 章有较详细介绍，并将其来源分为八种。

1. *淬火残余应力*

由于在淬火过程中材料的表面层和内部的温度差，产生热应力与相变时体积

变化的影响叠加的结果。一些材料在淬火时不一定产生相变，纯粹是由于急冷时，表面层和内部的冷却状态不同而有温度差，产生残余应力。因此，淬火温度越高，冷却速度越快，使表面和心部达到最大温差状态的温差越大，塑性变形也越大。

有些材料在淬火过程中伴随结构相变，即使单相材料没发生结构相变，但由于大的温度差，材料的 (金相) 组织不均匀，体积变化不均匀也会产生残余应力。

在冷却过程中热应力加上相变应力，使残余应力分布变得更加多种多样。

2. 表面硬化热处理残余应力

为了提高材料的机械性能，可将零 (部) 件表面进行硬化处理。常用的有冷作加工或热处理等各种手段。热处理方法有火焰淬火、高频淬火、渗碳淬火及氮化处理等，可根据部件的使用情况和使用目的，采用适宜的处理方法。

进行表面硬化处理时，材料的表面和表层下将产生很大的残余压应力。这种残余压应力和表面硬化层共同起着提高材料疲劳强度的作用。

火焰淬火和高频淬火就是用火焰或高频快速把材料表面部分加热，随后急速冷却使材料表面硬化。在急冷前的表面加热过程，大的热梯度使材料内产生热应力；在急速冷却时，如果材料内部不发生相变，只有热应力，最后结果是表面呈拉应力，内层呈压应力；如果在急冷过程材料发生相变，应力状态就变得更加复杂。火焰淬火应力状态还受部件的直径和硬化深度的影响；高频淬火受淬硬深度、淬火前的组织、材料种类的影响。

渗碳淬火钢的残余应力的产生过程比较复杂。渗碳钢在淬火的急速冷却过程中，试样内首先发生相变的部分一般是试样靠近基体的部分，随着冷却的进行，相变向试样的心部和外表面扩展，这显然与火焰淬火、高频淬火不同。渗碳钢的残余应力受到渗碳深度，特别是受到由表面到内部的渗碳梯度、试样尺度及冷却方式的影响，也受到材料成分的影响。

氮化残余应力产生过程比较简单，由氮化层的膨胀系数大于基体所致。氮化后外表面层呈现很大的压应力。

3. 热处理变形残余应力

部件在热处理后的保温和冷却过程，因温度梯度产生热应力，由这种热应力而产生的塑性形变就成为初始残余形变的初始原因。如果伴随着相变，体积变化和由此引起的相变也产生残余应力。又由于热应力和相变应力产生形变，会进而影响部件的尺度稳定性。这是工程部件极为重要的问题。

热处理形变残余应力大小和分布明显受热处理的温度、冷却方式、部件的形状及尺度的影响。

4. 切削和磨削残余应力

切削和磨削残余应力的产生被认为与机械应力所造成的塑性变形有关，也与热应力所造成的塑性变形有关，还与不适当的切削和不良的工具有关。

5. 冷加工残余应力

加工采用冷拉拔、挤压棒材、拉拔的管材、冷轧板材及表面冷加工等。

冷拉拔挤压棒材、拉拔的管材都使用模具，因此模具的影响是明显的。例如，冷拔棒材的轴线处与其他部位的周向和径向承受明显不同的压应力，作用在轴向的应力在模具入口处为零，越往出口处拉应力越大。周向的残余应力分布一般分三种类型：① 表面为拉应力，心部为拉应力；② 外表为拉应力，心部为压应力；③ 外表为拉应力，心部为拉应力。

关于冷轧板材残余压力系统的研究很少，一般板的中心为压应力，表面为拉应力，明显受压下率的影响。

当进行表面滚压、喷丸等冷加工时，材料表面发生塑性形变，随着加工层的形成将产生大的压缩残余应力。影响因素有滚压辊的直径 (与试料的接触长度)、材料和压力等。影响喷丸残余压力的因素是喷射方向、压力、喷射时间和弹丸的尺寸等。

6. 铸造残余应力

铸造中发生残余应力是凝固、冷却时铸件开裂的原因，也是铸造后加工或退火过程中产生开裂的原因，其会导致铸件变形和尺寸偏离。应力产生的原因是：① 铸件截面内保持平衡而产生的内应力；② 铸件间相互保持平衡产生的残余应力；③ 由于铸造型砂阻抗而产生残余应力。

7. 电镀残余应力

电镀残余应力是因镀层与基体膨胀系数不同所致。层厚度是最重要的影响因素，一般厚度时产生大的拉应力。随着厚度的增加，应力先急剧下降，随后逐渐缓慢下来并接近于一个定值。其影响因素有：基体材料、基体材料的织构、电镀时的电流密度、温度、溶液、有机添加剂等 (表 1.1)。

8. 焊接残余应力

焊接温度场消失后的应力称为残余焊接应力。焊接过程的不均匀温度场以及由它引起的局部塑性变形和比体积不同的组织是产生焊接应力和变形的根本原因。其残余应力产生的状况会因焊接件的形状、尺度、实施的办法和使用的焊接方法等不同而不同。

表 1.1　电镀层中具有代表性的残余应力值

电镀金属	电镀溶液	应力/(kg/mm^2)
铬	铬酸 − 硫酸，50 ℃	10.7
	铬酸 − 硫酸，65 ℃	25.5
	铬酸 − 硫酸，85 ℃	43.2
镍	光亮镀镍用液，纯净	10.7
	光亮镀镍用液 + 杂质	22.5
	光亮镀镍用液 + 糖精	1.9
铜	酒石酸钾钠–氰化物	6.1
	酒石酸钾钠–氰化物+硫氰酸钾	−2.8
钴	硫酸盐	31.5~63.0
铑	硫酸盐	31.5~63.0
锌	酸	−5.6~1.2
镉	氰化物	−0.8
铅	过氯化盐	−3.1

9. 原子脱–嵌应力

近年来, 对电池的充放电过程的研究发现，在电场的作用下，当形成导电离子的原子脱离和嵌入电极活性材料时也会在电极材料中引起内应力，包括宏观应力和微观应力，见第 14 章。

1.1.3　内应力产生的根本原因

第 1.1.2 节介绍了产生残余应力的 9 种原因，但归纳起来，产生残余应力的原因有外因 —— 外部的作用力和热的作用，内因 —— 物体或部件内部的组织结构和性能等产生的作用。最常见的形成残余应力的过程是不均匀的塑性变形和不均匀热变形。

1. 不均匀塑性变形产生的残余应力

当外部的作用力超过被处理材料的屈服极限时，材料中将产生塑性变形。塑性变形释放了其中部分应力，从而改变了弹性应力分布。当去掉外力后，部分弹性形变恢复，但因塑性变形不能全部恢复，不能恢复的部分以残余应力的方式存在材料内部。

2. 热作用产生的残余应力

热对材料的作用是复杂的。物体在加热和冷却过程中，材料内部某些部分会存在温度梯度，这种不均匀的热膨胀会产生热应力。冷却过程中还可能发生相变或产生沉淀析出物，导致不均匀的体积变化产生相变应力。热应力还会产生塑性变形。

若加热在相变点以下，初期表面已变冷而心部未受影响，此时表面企图收缩，而心部保持原状态，牵制其收缩，表面受拉，心部受压，如图 1.1(a) 所示；待到冷却后期，表面已完全冷却，而心部温度开始下降，此时心部企图收缩，而表面欲保持原状态，对心部起牵制作用，使心部受拉，表面受压，这就是应力反向作用。由于材料冷却初期已发生一定量的塑性变形，所以应力反向后，表面的压应力不能与冷却初期的拉应力恰好抵消，最后形成表面受压、心部受拉的残余应力分布，其分布如图 1.1(b) 所示。

当把钢加热到相变温度以上时，然后急速冷却。冷却初期其表面层达到相变点，立即发生马氏体相变，其比体积增大，企图膨胀；未发生相变的心部则抑制其膨胀。因此，在冷却初期，表面受压，心部受拉。此时，心部还处在高温奥氏体状态，受拉时发生一定量的塑性变形，使应力松弛。当继续冷却时，心部开始马氏体转变，也要发生应力反向，如图 1.2(a)、图 1.2(b) 所示，最后部件处于心部受压、表面受拉的应力状态。

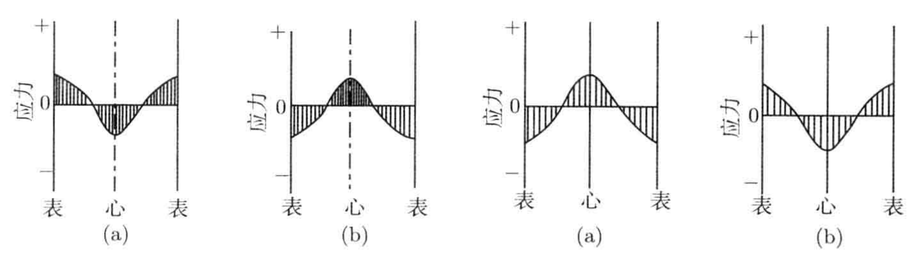


图 1.1　热作用产生的残余应力分布过程

(a) 冷却初期；(b) 冷却后期

图 1.2　相变产生残余应力的分布

(a) 冷却初期；(b) 冷却后期

1.2　应力状态分类和应力–应变间的基本关系式

根据应力和应变在材料内的分布状态，可把内应力分为：三轴 (维) 应力、两轴 (二维或平面) 应力和单轴 (一维) 应力。

1.2.1　三轴应力

为了示意和定义三维应力分量，让我们考虑均匀应力立方体内具有平面面积为 A 的小立方体。坐标轴为 S_1、S_2 和 S_3，如图 1.3 所示。每一个面用单位矢量 $\boldsymbol{X}^1$、$\boldsymbol{X}^2$ 和 $\boldsymbol{X}^3$ 或 $-\boldsymbol{X}^1$、$-\boldsymbol{X}^2$ 和 $-\boldsymbol{X}^3$ 来表征，把向前的面作为正方向。材料周围在立方体的 i 面上产生力 $\boldsymbol{f}^i$，它们正比于面积 A。每一个力 $\boldsymbol{f}^i$ 能用平行于三个轴的分量 f_1^i、f_2^i 和 f_3^i 求解。应力 σ_{ij} 被定义为 i 平面上 j 方向单位面积的力

$$\sigma_{ij} = f^i \cdot S^j / A \tag{1.1}$$

例如，σ_{11} 是作用于 1- 平面 1- 方向的应力, σ_{23} 是作用于 2- 平面 3- 方向的应力，σ_{ii} 称为法向分量，所示的力垂直作用于 i 平面；$\sigma_{ij}(i \neq j)$ 称为切向分量，所示的力平行作用于平面。假定小立方体是均匀受应力的，反面的力也是相同的，但方向相反，面的法线也相反，因此式 (1.1) 产生同样的应力。

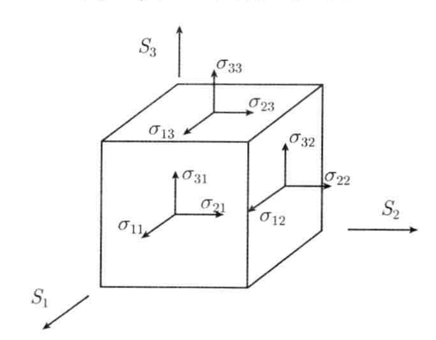


图 1.3　应力分量的定义示意图

如果立方体层受应力，立方体内的每一点 x 都经受一位移 u, 并且假定很小，则具有原长度 L_0 的一维应变为

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \Delta L / L_0, \quad u(x) = \varepsilon \cdot x \tag{1.2}$$

ε_{ii} 称为法向应变，$\varepsilon_{ij}(i \neq j)$ 称为切应变。受应力元是对称的，$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$。$\varepsilon_{ij}$ 形成对称应变张量，有 9 个分量。

因此，应力和应变都形成对称张量，都有 9 个分量，用矩阵符号写出为

$$\boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{3D}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{3D}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.4}$$

由于对称性，$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$，$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$，9 个分量中的 6 个分量是独立的。这 6 个分量足以描述材料中一点上的应力和应变状态。

当物体承受确定的应力时，应变响应取决于材料的弹性性能，应变可能是弹性和塑性的，故

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{el}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{pl}} \tag{1.5}$$

当应力被弛豫时，弹性应变将消失，塑性部分将保留。当应力不超过材料的屈服极限时，应变响应仅是弹性的。如果弹性应变足够小，应变与所用应力呈线性关系。这对大多实际情况是现实有效的。

在一维情况下，杨氏模量 E 把应力和应变联系起来

$$\boldsymbol{\sigma} = E\varepsilon \tag{1.6}$$

这是最简单的胡克 (Hooke) 定律。

当每个应力分量与 9 个应变分量都线性相关, 应力与应变张量之间给出最一般线性关系，那就存在有 9 个独立分量的 9 个方程。

$$\sigma_{ij} = s_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{1.7}$$

这个关系定义出弹性刚度 $\boldsymbol{s}$ (stiffness) 的四排列张量，它有 3^4 =81 个分量 s_{ijkl}。

四排列张量 ($\boldsymbol{s}$) 与二排列张量 ($\boldsymbol{\varepsilon}$) 的乘积

$$(\boldsymbol{s\varepsilon})_{ij} = \boldsymbol{s}_{ijmn}\boldsymbol{\varepsilon}_{mn} \tag{1.8}$$

与式 (1.6) 相似，应力张量是弹性刚度张量和应变张量的乘积

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{s\varepsilon} \tag{1.9}$$

关系式 (1.7) 和式 (1.9) 被称为一般化的胡克定律。

应力张量及应变张量是对称的，所以刚度张量 $\boldsymbol{s}$ 也是对称的

$$s_{ijkl} = s_{jikl} = s_{ijlk} \tag{1.10}$$

因此，刚度张量的 81 个分量减少至 36 个分量。类似于式 (1.6)，三维应力状态能用 6 个方程表示，即

$$\begin{cases} \sigma_{11} = s_{11}\varepsilon_{11} + s_{12}\varepsilon_{22} + s_{13}\varepsilon_{33} + s_{14}\varepsilon_{23} + s_{15}\varepsilon_{13} + s_{16}\varepsilon_{12} \\ \sigma_{22} = s_{21}\varepsilon_{11} + s_{22}\varepsilon_{22} + s_{23}\varepsilon_{33} + s_{24}\varepsilon_{23} + s_{25}\varepsilon_{13} + s_{26}\varepsilon_{12} \\ \sigma_{33} = s_{31}\varepsilon_{11} + s_{32}\varepsilon_{22} + s_{33}\varepsilon_{33} + s_{34}\varepsilon_{23} + s_{35}\varepsilon_{13} + s_{36}\varepsilon_{12} \\ \sigma_{23} = s_{41}\varepsilon_{11} + s_{42}\varepsilon_{22} + s_{43}\varepsilon_{33} + s_{44}\varepsilon_{23} + s_{45}\varepsilon_{13} + s_{46}\varepsilon_{12} \\ \sigma_{13} = s_{51}\varepsilon_{11} + s_{52}\varepsilon_{22} + s_{53}\varepsilon_{33} + s_{54}\varepsilon_{23} + s_{55}\varepsilon_{13} + s_{56}\varepsilon_{12} \\ \sigma_{12} = s_{61}\varepsilon_{11} + s_{62}\varepsilon_{22} + s_{63}\varepsilon_{33} + s_{64}\varepsilon_{23} + s_{65}\varepsilon_{13} + s_{66}\varepsilon_{12} \end{cases} \tag{1.11}$$

写成 6×6 的矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \tag{1.12}$$

但必须注意，s_{mn} 不是张量，如果进行包含张量多重化或张量转换计算，分量必须用四排列张量符号处理。应该把仅有 2 个指数的 Voigt 符号看成是一种简便的缩写。

弹性性能的研究显示，式 (1.10) 关系的附加对称性：在 Voigt 符号中，$s_{ijkl} = s_{klij}$，及 $s_{mn} = s_{nm}$。这使得 s_{mn} 矩阵对称，独立的分量降低至 21 个。

式 (1.9) 的倒转产生一般化的胡克定律

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{c\sigma} \quad 和 \quad \varepsilon_{ij} = c_{ijmn}\sigma_{mn}, \quad \boldsymbol{s} = \boldsymbol{c}^{-1} \tag{1.13}$$

这些弹性柔度 (compliance) 张量 c_{ijmn} 是刚度张量 $\boldsymbol{s}$ 的倒转张量。Voigt 符号也可以应用，但需要下面的约定。

$$\begin{aligned} &c_{mn} = c_{ijkl} \quad (m \geqslant 3 \text{ 和 } n \geqslant 3) \\ &c_{mn} = 2 \cdot c_{ijkl} \quad (m \leqslant 3 \text{ 和 } n > 3)\text{或反之亦然} \\ &c_{mn} = 4 \cdot c_{ijkl} \quad (m > 3 \text{ 和 } n > 3) \end{aligned} \tag{1.14}$$

这些约定仅适用于张量 $\boldsymbol{s}$。

由于晶体点阵的对称元素，独立分量的数目进一步减少。例如，正交晶体的 c_{mn} 和 c_{mn} 显示有 9 个独立分量的下述排列，即

$$\boldsymbol{c} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & c_{44} & 0 & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & c_{55} & 0 \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & c_{66} \end{pmatrix} \tag{1.15}$$

矩阵是对称的，作为应用，仅写出上半个三角形。随着晶体点阵对称性的增加，人们获得进一步的简化。例如，对于六方对称有

$$s_{11} = s_{22}, \quad s_{13} = s_{23}; \quad c_{11} = c_{22}, \quad c_{13} = c_{23} \tag{1.16a}$$

$$s_{44} = s_{55}, \quad s_{66} = 2(s_{11} - s_{12}); \quad c_{44} = c_{55}, \quad c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \tag{1.16b}$$

对于立方对称有

$$
\begin{aligned}
s_{11} &= s_{22} = s_{33}, \qquad c_{11} = c_{22} = c_{33} \\
s_{44} &= s_{55} = s_{66}, \qquad c_{44} = c_{55} = c_{66} \\
s_{12} &= s_{13} = s_{23}, \qquad c_{12} = c_{13} = c_{23}
\end{aligned} \tag{1.17}
$$

对于联系各向同性弹性物体还附加关系

$$
s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}), \quad c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \tag{1.18}
$$

对于最后的情况，仅保留两个独立分量

$$
s_{11} = 1/E, \quad s_{12} = -\nu/E \tag{1.19}
$$

用杨氏模量 E 和泊松比 ν 就能全面描述各向同性物体的同性行为。其他几个参量也是有用的，如压缩模量 K 和切变模量 G，但是这两个值足以描述各向同性行为。

不同晶系张量 c_{mn} 和 s_{mn} 的排列见表 1.2。已知单晶数据 s_{mn} 和 c_{mn} 的综合收集在文献 (Landoly-Burnstein, Zahlenwerte und Funkionen aus Naturwissenschaften und Technik, Groppe III, 1976, vol.11 ;1984, vol.18, Springer Verlag Berlin, Heideberh, New York) 中。

分量 s_{ijkl} 称为刚度 (stiffness)，分量 c_{ijkl} 称为柔度 (compliance)。s_{ijkl} 用 MPa 或 N/mm^2 单位写出，c_{ijkl} 用 MPa^{-1} 或 mm^2/N 单位写出。$\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 两者描述了晶体的弹性性质，人们将它们称为弹性数据。某些英国作者把 c_{ijkl} 称为弹性模量，而把 s_{ijkl} 称为弹性常数。宏观杨氏模量 (单位 MPa) 应该是弹性常数，而不是弹性模量。

1.2.2 平面应力

当式 (1.3) 中的 σ_{11}，$\sigma_{22} \neq 0$，而 $\sigma_{33} = 0$ 时，工件表面为自由表面，但垂直于表面的应变 ε_{33} 并非为零，这种应力状态称为平面 (双轴) 应力状态。因此，式 (1.3) 变为

$$
\boldsymbol{\sigma}^{2\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} \tag{1.20}
$$

$$
\boldsymbol{\varepsilon}^{2\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.21}
$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ 与 $\boldsymbol{\sigma}$ 之间的关系为

表 1.2　不同晶系的弹性刚度和弹性柔度矩阵形式 (在三角形左下部的分量没有画出，矩阵相对于三角形是对称的，晶类用国际和熊氏符号表示)

晶系	晶类	刚度和柔度在矩阵符号中的排列; 独立分量的数目	
三斜	所有类型		21
单斜	所有类型		13
正交	所有类型		9
菱形	3 (C_3) $\bar{3}$ (C_{3i})		7
菱形	32 (D_3) $3m$ (C_{3v}) $\bar{3}m$ (D_{3d})		6
四方	4 (C_4) $\bar{4}$ (S_4) $4/m$ (C_{4h})		7
四方	$4mm$ (C_{4v}) $\bar{4}2m$ (D_{2d}) 422 (D_4) $\frac{4}{m}mm$ (D_{4h})		6
六方	所有类型		5
立方	所有类型		3
各向同性			2

•	●	●—●	○—●	○	●—✚—●
$S_{ij}=0$	$S_{ij}\neq 0$	$S_{ij}=S_{kl}$	$S_{kl}=-S_{ij}$	$S_{ij}=2(S_{11}-S_{22})$	$S_{kl}=2S_{ij}$
$C_{ij}=0$	$C_{ij}\neq 0$	$C_{ij}=C_{kl}$	$C_{kl}=-C_{ij}$	$C_{ij}=-\frac{1}{2}(C_{11}-C_{22})$	$C_{kl}=C_{ij}$

$$
\begin{cases}
\varepsilon_{11}=\dfrac{\sigma_{11}-\nu\sigma_{22}}{E}\\
\varepsilon_{22}=\dfrac{\sigma_{22}-\nu\sigma_{11}}{E}\\
\varepsilon_{33}=\dfrac{-\nu(\sigma_{11}+\sigma_{22})}{E}
\end{cases}
\tag{1.22}
$$

$$\begin{cases} \sigma_{11} = \varepsilon_{11}E + \dfrac{\nu E(\nu\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})}{1-\nu^2} \\ \sigma_{22} = \dfrac{E(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})}{1-\nu^2} \end{cases} \tag{1.23}$$

1.2.3 单轴应力

若试样处于 S_3 方向的纯拉力状态，则在 S_3 方向承受单轴应力 σ_{33}，在与 S_3 垂直的平面内没有应力，即 σ_{11}，$\sigma_{22}=0$，但存在应变，即 $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}\neq 0$。故有

$$\boldsymbol{\sigma}^{1\mathrm{D}} = \sigma_{33}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^{1\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.24}$$

$$\sigma_{33} = E\varepsilon_{33} \tag{1.25}$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{33} = \dfrac{1}{E}\sigma_{33} \\ \varepsilon_{22} = \varepsilon_{11} = -\nu\varepsilon_{33} = \dfrac{-\nu}{E}\sigma_{33} \end{cases} \tag{1.26}$$

1.2.4 主应力状态

无论是三轴应力状态还是二轴应力状态，当所有的切应力分量等于零或被忽略时，样品或工件不存在切应变，这种情况称为主应力状态。对于三维应力状态，式 (1.3) 变为

$$\boldsymbol{\sigma}^{3\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^{3\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.27}$$

$$\begin{cases} \sigma_{11} = \mathrm{s}_{11}\varepsilon_{11} + \mathrm{s}_{12}\varepsilon_{22} + \mathrm{s}_{13}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{22} = \mathrm{s}_{21}\varepsilon_{11} + \mathrm{s}_{22}\varepsilon_{22} + \mathrm{s}_{23}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{33} = \mathrm{s}_{31}\varepsilon_{11} + \mathrm{s}_{32}\varepsilon_{22} + \mathrm{s}_{33}\varepsilon_{33} \end{cases} \tag{1.28}$$

二轴主应力状态则有

$$\boldsymbol{\sigma}^{2\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 \\ 0 & \sigma_{22} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^{2\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.29}$$

可见求解主应力要简单得多。

对于单轴应力有

$$\sigma^{1\mathrm{D}} = \sigma_{33}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^{1\mathrm{D}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1.30}$$

1.3　内应力的宏观应力和微观应力

材料中存在的应力和其起因是多种多样的，如生长应力、表面应力、焊接应力和相变应力等。当材料被加工处理或使用后还有应力存在于材料中，则称为残余应力。总的分为宏观残余应力和微观残余应力。图 1.4 给出宏观和微观残余应力不同类型的例子。

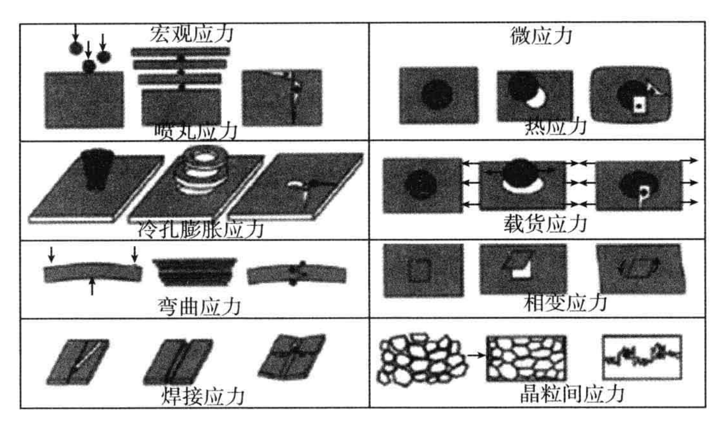
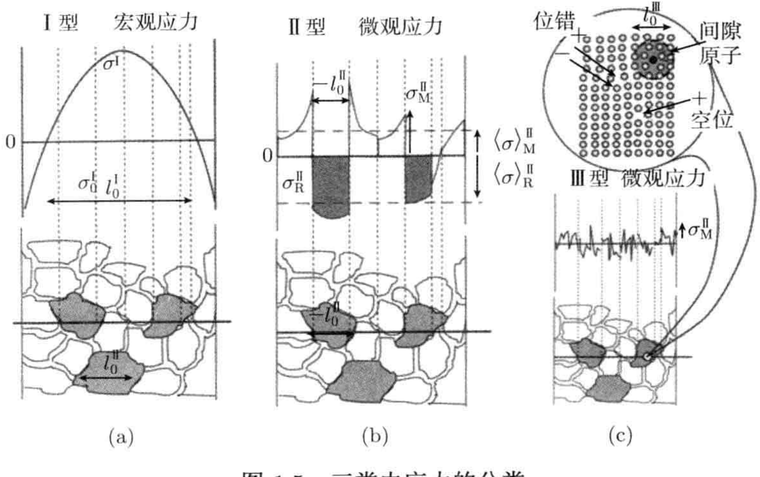


图 1.4　宏观和微观残余应力不同类型的例子

1.3.1　第 I 类内应力

材料中第 I 类内应力属于宏观应力，其作用与平衡范围为宏观尺寸，此范围包含了无数个小晶粒，如图 1.5(a) 所示。在射线辐照区域内，各个小晶粒所承受的内应力差别不大，但不同取向晶粒中同族晶面间距则存在一定差异。根据弹性力学理论，当材料中存在单向拉应力时，平行于应力方向的 (hkl) 晶面间距收缩减小 (衍射角增大)，同时垂直于应力方向的同族晶面间距拉伸增大 (衍射角减小)，其他方向的同族晶面间距及衍射角则处于中间。当材料中存在压应力时，其晶面间距及衍射角的变化与拉应力相反，如图 1.6 所示。材料中宏观应力越大，不同方位同族晶面间距或衍射角的差异就越明显，这是测量宏观应力的理论基础。严格意义上讲，只有在单向应力、平面应力以及三方向应力不等的情况下，这一规律才正确。有关宏观应力的研究已比较透彻，其 X 射线测量方法已十分成熟，中子衍射方法的原理与 X 射线相似，但测定方法不尽相同。本书主要讨论宏观应力测量问题，若不作特别说明，材料内应力均是指宏观应力。



(a) (b) (c)

图 1.5 三类内应力的分类

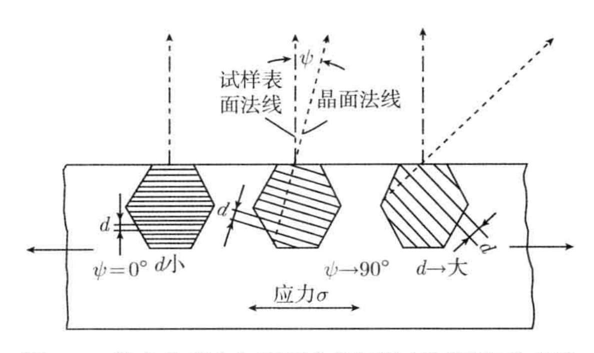


图 1.6 第 I 类应力与不同方位同族晶面间距的关系

1.3.2 第 II 类内应力

材料中第 II 类内应力是一种微观应力，其作用与平衡范围为晶粒尺寸数量级，如图 1.5(b) 所示。在射线的辐照区域内，有的晶粒受拉应力，有的则受压应力。各晶粒的同族 (hkl) 晶面具有一系列不同的晶面间距 $d_{hkl} \pm \Delta d$ 值。即使是取向完全相同的晶粒，其同族晶面的间距也不同。因此，在材料的射线衍射信息中，不同晶粒对应的同族晶面衍射谱线位置将彼此有所偏移，各晶粒衍射线的总和将合成一个在 $2\theta_{hkl} \pm \Delta 2\theta$ 范围内宽化的衍射谱线，如图 1.7 所示。材料中第 II 类内应力 (应变) 越大，则射线衍射谱线的宽度越大，据此来测量这类应力 (应变) 的大小，相关内容将在第 8 章进一步介绍。

必须指出的是，多相材料中的相间应力，从其作用与平衡范围上讲，应属于第 II 类应力的范畴。然而，不同物相的衍射谱线互不重合，不但造成图 1.7 所示的宽

化效应，而且可能导致各物相的衍射谱线位移。因此，其射线衍射效应与宏观应力相类似，故又称为伪宏观应力，可以利用宏观应力测量方法来评定这类伪宏观应力。

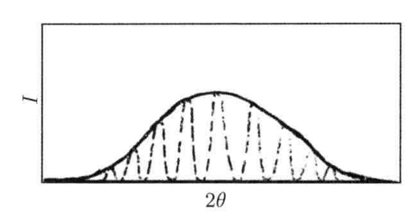


图 1.7　不均匀微观应力造成的衍射线宽化

1.3.3　第III类内应力

材料中第III类内应力也是一种微观应力，其作用与平衡范围为晶胞尺寸数量级，是原子之间的相互作用应力，如晶体缺陷–空位、间隙原子或位错等周围的应力场等，如图 1.5(c) 所示。根据衍射强度理论，当射线照射到理想晶体材料上时，被周期性排列的原子所散射，各散射波的干涉作用使得空间某方向上的散射波互相叠加，从而观测到很强的衍射线。在第III类内应力作用下，部分原子偏离其初始平衡位置，破坏了晶体中原子的周期性排列，造成了各原子射线散射波周相差的改变，散射波叠加，即衍射强度要比理想点阵的小。这类内应力越大，则各原子偏离其平衡位置的距离越大，材料的射线衍射强度越低。由于该问题比较复杂，目前尚没有一种成熟方法来准确测量材料中的第III类内应力。

三类应力对材料的点阵影响不同，使得衍射线条分别有线条位移、线形宽化和衍射强度降低的三种效应。内应力的三种分类是依据三种不同衍射效应进行的。三类应力可以单独存在于材料和部件中，但在许多情况下是混合存在的，特别是第 I 类和第 II 类应力常同时存在于材料和部件中，如相间应力和晶粒间的应力，不仅使衍射线宽化，也会使衍射线条位移。

1.4　内应力对材料和部件性能的影响

内应力的影响大致可分为两类：对疲劳部件材料强度的影响和对加工时或加工后产生尺度偏差等有害形变的影响。

1.4.1　内应力对静态强度的影响

内应力分为宏观应力和微观应力，对材料强度的直接影响是组织上的微观应力，宏观应力的影响与之相比是次要和间接的。

1. 对静强度和变形的影响

对于已存在残余应力的部件，加上外部施加的应力时，由于作用应力与内部残余应力的交互作用，整个构件的变形受到影响，并且随着载荷的去除，残余应力也发生变化。对于塑性材料，加载到使其处于全面塑性形变状态，直至材料断裂，此过程与残余应力几乎无关。也就是说，残余应力对塑性材料的影响只是在全面达到塑性变形之前那一段变形中才存在。图 1.8 给出 0.31%C 的碳钢 (钢 A) 试样经 600 ℃水冷，与钢 B 一样，对其表面的最大残余应力 (因附加了拉应力和压应力所造成的残余应力) 变化的研究结果，由图可知，无论是附加拉应力还是压应力，残余应力因加载而逐渐减少，当达到屈服应力附近时，将急剧减少并趋于消失。

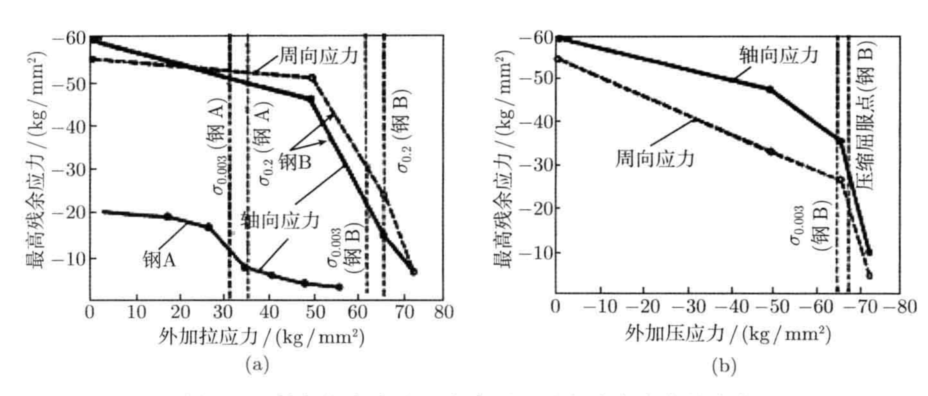


图 1.8 施加拉应力和压应力时，最大残余应力的变化

(a) 拉伸造成的残余应力的变化；(b) 压缩造成的残余应力的变化。钢 A(0.31%C)ϕ20mm，600 ℃水淬；钢 B(0.27C,0.74Cr,1.12Ni,0.26Mn)，ϕ65mm，650 ℃水冷

2. 对硬度的影响

在压痕比较浅 (显微硬度计压痕) 的情况下，在表面存在残余拉应力时，凹痕向残余应力方向扩大，硬度值下降；若是残余压应力，情况相反。对布氏硬度的影响与前者大致相同，不过残余拉应力比残余压应力影响要大些。

3. 对结构件尺度稳定度的影响

存在残余应力的零部件，应力弛豫时，破坏了力和力矩的平衡状态，必将达到新的平衡状态，因此伸缩处和弯曲处的尺度或形状将发生变化。在这种情况下，应使零部件内的残余应力尽量减少且均匀稳定，才不致因尺度变化而影响使用。

1.4.2　内应力对疲劳性能的影响

1. 内应力对疲劳强度的影响

在承受交变应力作用的部件中存在残余压应力时，部件的疲劳强度会提高，而存在残余张应力时，其疲劳强度会下降。这种影响还与残余应力的大小、分布、材料的弹性性能及作用应力的状态有关。图 1.9(a) 给出了 36mm 厚铜板经喷丸强化和形变强化处理后产生的不同残余应力状态, 图 1.9(b) 给出了残余应力与疲劳强度的关系图。从图中可见，表面的最大残余应力与疲劳强度有明显的对应关系，残余压应力越大，疲劳强度越高。

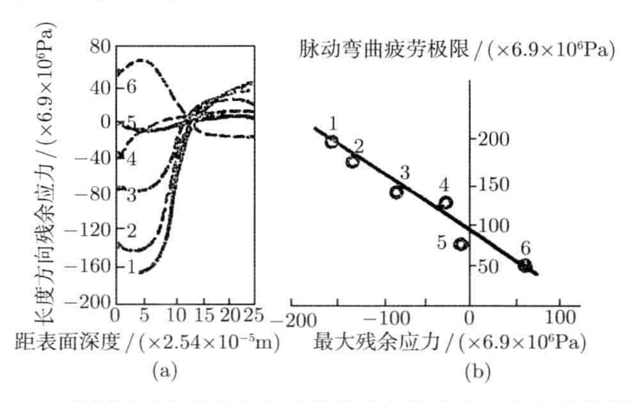


图 1.9　进行过喷丸强化和变形强化处理的残余应力与疲劳强度

2. 对疲劳裂纹的影响

对于有残余应力时，比值 $R_{残}$ 为

$$R_{残} = \frac{\sigma_{\min} - \sigma_R}{\sigma_{\max} - \sigma_R} < \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} - R \tag{1.31}$$

式中，$\sigma_{\min}$ 和 $\sigma_{\max}$ 分别是无残余应力时的最小应力和最大应力，σ_R 是残余应力。有残余压应力时的 $R_{残}$ 值比无残余压应力时的值要小。应力比越小，裂纹扩展速率越小。当 R 为负值时，$|R|$ 值越大，裂纹扩展速率越小；当 $|R|$ 为某一定值时，可使零件上的裂纹不扩展，从而提高材料的疲劳强度。

1.4.3　内应力对脆性破坏和应力腐蚀开裂的影响

1. 内应力对脆性断裂的影响

脆性断裂指的是部件中突然发生开裂，在几乎无塑性变形的情况下，裂纹迅速传播直至断裂。这种断裂一般是在一定的条件下产生的，如在低温环境或增大运转速度时，变形速度突然增加，使构件的塑性变形处于抑制状态，当由于某种原因使

构件受到大的作用力时，就会发生脆性断裂。残余应力作为初始条件附加到构件的断面上，就会对脆性断裂产生影响。

焊接件的内应力对脆性断裂的影响较大。图 1.10 是残余应力对焊接部件脆性断裂影响的示意图。图中 T_f 是断裂迁移温度，T_a 是阻止断裂传播的温度。没有缺口有残余应力时，温度与断裂应力的关系曲线如图中 PQR 所示；有缺口而无残余应力时，断裂应力曲线为 $PQST$，在此情况下当温度高于 T_f 时，为韧性断裂，而在 T_a 以下时，则为脆性断裂，这时的断裂应力比屈服应力低。

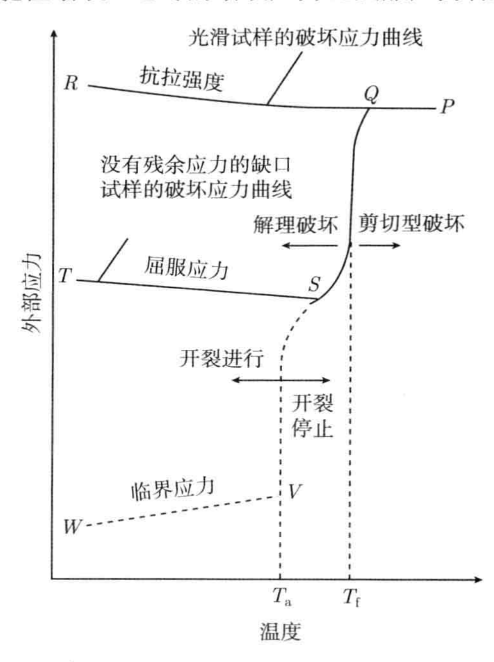


图 1.10 温度、缺口、残余应力对焊接钢板断裂强度的影响

当试样有缺口，且在缺口处有较高的残余应力时，存在以下三种现象：

(1) 温度高于 T_f 时，断裂应力很大，即曲线段 PQ, 残余应力对断裂无影响；

(2) 温度低于 T_f，高于 T_a 时，即 $T_f > T > T_a$ 时，在低应力下产生龟裂；

(3) 温度低于 T_a 时，应力低于 VW 线以下产生龟裂，焊缝在一瞬间脆性断裂。

2. 残余应力对氢脆的影响

氢脆是在拉应力和扩散氢的共同作用下的滞后断裂现象。这种作用大时，在晶粒内开裂，作用小时，在晶界开裂。这种现象在铁素体、马氏体材料中更容易发生，在高强度材料中，强度越高氢脆越敏感。因此，强度是判断其敏感性的一个重要参数，但参数开裂变形有热应力时才能发生。

这种开裂一般来说初期才能发生在内部，所以不仅要考虑表面残余应力，还要考虑内部的应力分布，俘获扩展氢的微小缺陷以及杂质等。

3. 残余应力对应力腐蚀的影响

应力腐蚀是金属材料处于特殊环境，即腐蚀环境条件下，拉应力作用产生脆性断裂的现象。拉应力可以是外加应力，也可是热应力或残余应力，但化工设备中产生的应力腐蚀事故约 80% 是残余应力引起的。当试样表面存在残余压应力时，能阻止应力腐蚀开裂。

1.5　测定应力的方法

残余应力的测定方法很多，按其对被检测构件是否有破坏性，可分为有损测定法和无损测定法。

1.5.1　有损测定法

钻孔法、取条法、切条法和剥层法等都属于有损测定法。其基本原理是将欲测构件，利用机械加工 (如钻孔等)，使其因释放部分应力而产生相应的位移与应变。测量这些位移和应变，经换算得知构件加工处的原有应力分布。因此，这种方法称为应力释放法，也称为机械测定法。其优点是应变测量精度和灵敏度都比较高，缺点是损坏被测部件。

1.5.2　磁性应力测定法

铁磁测量中的软磁材料具有磁致伸缩效应，即软磁材料在外磁场 H 的作用下将产生磁化强度 J，这种很大的磁化强度的产生是由于材料内部本身已达到磁饱和，磁畴在外磁场的作用下发生磁畴壁的移动和磁矩的转向而造成，因而也就有很大的磁导率 μ；同时，由于磁畴的转向还引起被磁化的材料在不同方向上发生尺度的增大或缩小，即磁致伸缩效应。

若磁化的样品受约束，则磁致伸缩将受到阻碍，试样产生应力，磁畴的移动和磁矩转向受阻而使磁化率减小。若试样存在残余应力，则如同试样受约束一样，也可使磁导率减小，这种现象称为磁弹性现象，即磁导率的变化与应力之间存在下列线性关系

$$\frac{\Delta\mu}{\mu_0} = \lambda_0\mu_0\sigma \tag{1.32}$$

式中，λ_0 为初始磁致伸缩系数，μ_0 和 μ 分别为材料无应力和有应力时的磁导率，$\Delta\mu = \mu_0 - \mu$ 为磁导率的相对变化量，σ 为材料所具有的应力。

由式 (1.32) 可知，若磁导率的相对变化 $\Delta\mu/\mu_0$ 为磁应变，且 λ_0、μ_0 为常数，则磁应变与应力 σ 成正比。这是胡克定律的一种形式，可利用这个关系来测定残余应力。

1.5.3 超声波应力测定法

设超声纵波在零应力介质中的传播速度为 V_{10}，在平面应力 (主应力 σ_{11}、σ_{22}) 时的传播速度为 V_1，其声波与应力之间的关系如下

$$\frac{V_1 - V_{10}}{V_{10}} = S'(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \tag{1.33}$$

即纵波声速的相对变化与主应力之和成正比，其比例系数为 S'，称为纵波声速应力常数，且

$$S' = \frac{\mu \cdot l - \lambda(m + \lambda + 2\mu)}{\mu \cdot (3\lambda + 2\mu)(\lambda + 2\mu)} \tag{1.34}$$

式中，μ、λ 为拉姆常数，l、m 为三阶弹性常数，这些常数可由实验测定，因而纵波弹性常数 S' 可以确定。只要测得 V_{10}、V_1 即可求得主应力之和 $(\sigma_{11} + \sigma_{22})$。

当用横波传入介质，若在零应力介质中横波声速为 V_{20}，它分解成沿主应力 σ_{11} 和 σ_{22} 方向的两个横波的传播速度分别为 V_1 和 V_2，其声波与应力之间的关系如下

$$\frac{V_1 - V_2}{V_1} = S(\sigma_{11} - \sigma_{22}) \tag{1.35}$$

式中，S 为横向波声应力常数。

$$S = \frac{4\mu + n}{8\mu^2} \tag{1.36}$$

其中，μ 为拉姆常数，n 为三阶弹性常数。因此，只要测得了 μ 和 n，就可求得 S。然后，只要测得 V_{20}、V_1 和 V_2，就可求得主应力的差 $(\sigma_{11} - \sigma_{22})$。

利用式 (1.33) 和式 (1.35) 即可求得主应力 σ_{11} 和 σ_{22}。

1.5.4 应力衍射测定法

衍射应力测定的出发点是通过对应变

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl,0}}{d_{hkl,0}} = -\cot\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl} \tag{1.37}$$

的测量，经胡克定律 (式 (1.6)) 或广义胡克定律 (式 (1.9)) 获得所求应力 σ_{hkl}。

1.5.5 几种应力测定方法的比较

几种应力测定方法的比较以对比的方式列入表 1.3。从表中可见，衍射法的优点是其他方法不可比拟的。

因此，衍射应力分析技术的原理、方法和应用是本书的主要内容，以后各章将分别讨论宏观应力衍射测定的一般原理、实验测量的一般方法、基本关系式、实验装置、各向同性试样和各向异性试样的应力状态分析技术，以及微观原理和微结构的线形分析，并在最后四章中给出若干应用实例。

表 1.3　几种应力测定方法的比较

比较项目	衍射方法		超声波方法	磁性方法	应力释放法
	X 射线衍射	中子衍射			
基本原理	$\varepsilon_{hkl}=(d_{hkl}-d_{hkl,0})d_{hkl,0}$ $\sigma_{hkl}=E\varepsilon_{hkl}$		纵、横波声速传播速度差与主应力的关系	磁致伸缩效应，磁导率的相对变化 $\Delta\mu/\mu_0$ 为磁应变与 σ 的关系	部分应力释放后常数位移和尺度变化
是否具有破坏性	完全非破坏性		非破坏性的	非破坏性的	破坏性的
测定结果的性质和特点	微观统计平均		宏观统计平均	宏观统计平均	宏观统计平均
	能分别测定单轴、双轴和三轴应力，原则上能测定应力张量各分量		统计平均	统计平均	统计平均
	分别对各向同性和各向异性测量和构件进行测定		—	—	—
	能分别测定宏观应力和微观应力		—	—	—
可否原位测定	可在现场作在线测定		—	—	—
材料和部件的性质	各种性质的材料都能测定		—	仅磁性材料	—
材料深度	表面和近表面层	近表面和体效应	体效应	体效应	体效应
深度轮廓	能测定深度轮廓	深度轮廓	不能	不能	不能

1.6　用衍射法测定应力的历史发展

利用衍射方法测定各种类型的应力，进行各种应力状态分析，其有一个发展过程。下面从三个方面介绍衍射应力分析的进展。

(1) 射线源的使用是从实验室 X 射线源开始的，并且一直到现在还在广泛应用；同步辐射 X 射线源是 20 世纪 80 年代开始投入使用的，在应力测定方面的应用几乎到 90 年代才开始；中子衍射直到 20 世纪 80 年代才在应力测定方面得到应

用。其中 X 射线衍射法应用最广，中子衍射次之。

(2) 应力 (应变) 测量的实验方法的发展，大致分为三个阶段：最早的照相法，即 0° 和 45° 的针孔平板照相，普通衍射仪 (现在的同倾法) 和专用应力测定仪及几种方法的综合应用。专门的应力测定仪可对大型工件进行现场测定。

(3) 就研究对象或测量的部件而言，从简单到复杂，从取样到实验室进行测试，再到现场对部件进行测试。从各向同性样品到各向异性样品，前者发展得比较成熟，各向异性材料的应力分析技术还在发展中。

1.7 内应力的去除和调整

在材料或部件中存在内 (残余) 应力，利害共存，总的来说是有害方面较多。因此，如何应用内应力，如何除去残余应力的影响也是应力衍射分析的目的。这将涉及很多方面，本节仅对一般性问题作简单介绍，一些专题问题将在有关章节中讨论。

对内应力的去除或调整，有热作用方法和机械作用方法。

1. 用热作用对残余应力进行去除和调整

用热作用消除内应力与蠕变和应力弛豫现象有密切的关系。一般退火是把构件在较高温度下保温数小时或数日，然后再进行缓慢冷却。残余应力的去除过程有两种观点：

(1) 第一种观点认为材料的屈服应力是随着加热温度的增加而下降，而材料的弹性模量也随之下降。因此，加热时，该温度下的残余应力一旦超过此时的屈服应力，就会发生塑性变形，认为残余应力将会因这种塑性变形而有所缓和。这种情况下的应力去除是有限的，被缓和的应力绝不可能下降到屈服应力以下。

(2) 第二种观点认为它是由一般的应力松弛所造成。这在理论上，只要给予充分的时间，就能把残余应力完全去除，而且不受应力大小的限制。但在具体实施上，仍需要在一定的温度以上，并保温适当的时间才行。采用这种方法虽然可把应力完全去除，但必须同时考虑到材料组织结构的变化及软化。因此，从适用的角度来看，既要避免材料组织结构的变化及软化，又要去除应力，就必然受到一定的限制。

2. 用机械作用去除和调整内应力

机械的方法是利用材料内产生的塑性形变来达到减低残余应力的目的，并且不会改变材料的机械性能，但其应力的消除程度是有限的。在某些场合，往往是把应力消除和重新分布作为主要目的，这种方法比较经济适用。

通过加工件的最后形状校正来消除残余应力，其校正方法有：反复弯曲 (轧辊

校正、旋转弯曲校正等) 法、拉伸法、应力组合法和加热法。此外，还有用振动法消除残余应力，通过表面加工调整残余应力。

3. 铸造件去除内应力的方法

铸造件去除内应力的方法有退火去除应力、自然时效去除应力、用静态作用应力去除应力和振动法去除应力四种方法，其中前两者比较好理解。

图 1.11 给出有关球墨铸铁用静态作用去除应力的实验结果，只要加上很低的应力，残余应力就发生明显下降，其作用与用拉伸消除残余应力一样。

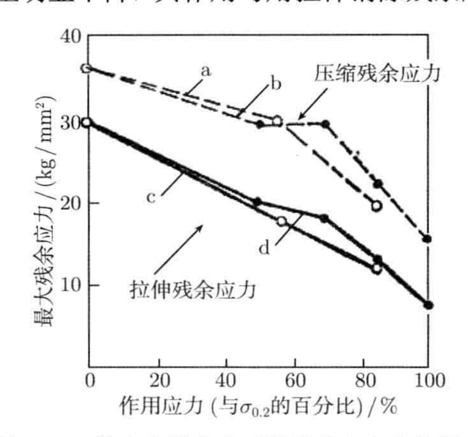


图 1.11　静态作用应力对铸件残余应力的影响

材料为球墨铸铁 ϕ50mm，600 ℃水淬的表面残余应力。a. 拉应力作用后；b. 压应力作用后心部的拉伸残余应力；c. 拉应力作用后；d. 压应力作用后

在自然时效的同时，用挂重锤的办法施加静态应力，也可作为某些材料消除残余应力的一种方法，其主要是由于重力作为静态应力起了消除应力的作用，这是单纯自然时效所不能达到的。

用振动法来消除残余应力，其振动应力必须足够大才能有效果。也就是说，只要附加这种程度的振动应力，就可看到残余应力的下降。但应力的去除是有限的。

4. 焊接件去除残余应力的方法

(1) 焊接部位的热处理。把母材和焊接部位一起装入炉中退火，这是使残余应力完全去除的方法。

(2) 低温处理。这种方法如图 1.12(a) 所示，它是把焊接部位两侧用可移动的火焰进行加热，另外，为了使得焊接部位不被加热，用与火焰同时移动的喷水对加热部位进行冷却，这时的加热温度为 200~250 ℃。图 1.12(b) 给出低温消除焊接应力的一个实例。

(3) 用预热法减少残余应力。实验表明，尽管预热法减少残余应力是有效的，但不能期望它能像退火那样把残余应力完全消除。

(4) 静态作用去除应力。这是在平行于接合的方向进行机械式拉伸的方法，使具有高拉伸残余应力的焊接部分发生范性变形，以达到减少残余应力的目的。

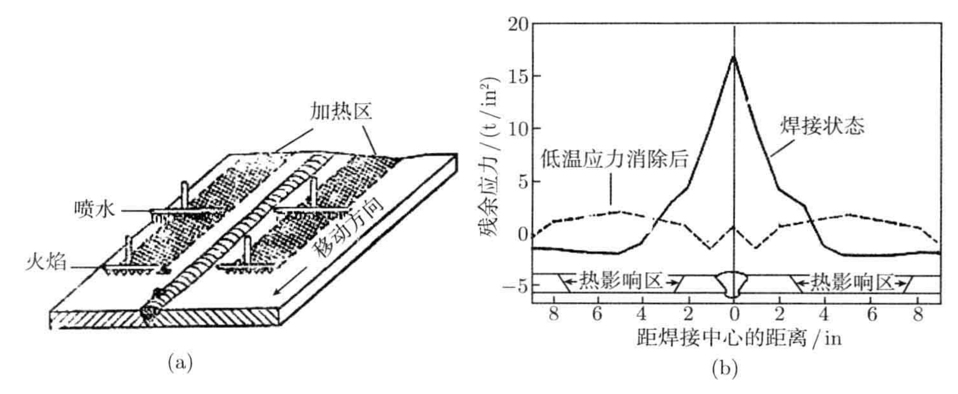


图 1.12 低温消除焊接应力的方法 (a) 和低温消除焊接应力结果的实例 (b)(1in=2.54cm)

(5) 锤击去除法。在焊接时用锤子迅速敲打焊接金属，这种方法广泛应用，去除应力的效果与前述退火等相当。

(6) 振动去除法。在焊接时施以上下限为一定应力值的交变应力。

参 考 文 献

米谷茂. 1975. 残留应力的产生和对策. 朱荆璞, 邵会孟, 译. 北京: 机械工业出版社.

Hauk V. 1997. Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods. Amsterdam: Ejsevier.

Noyan I C, Cohen B. 1987. Residual stress Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag. World Publishing Corporation.

第 2 章　晶体学基础、射线源和衍射原理

2.1　晶体学基础

2.1.1　点阵概念

为了集中描述晶体内部原子排列的周期性，把晶体中按周期重复的那一部分原子团抽象成一个几何点，由这样的点在三维空间排列构成一个点阵，点阵结构中每一个阵点代表的具体的原子、分子或离子团称为结构基元，故晶体结构可表示为

$$晶体结构 = 点阵 + 结构基元$$

图 2.1 给出了晶体结构和点阵的关系。所谓结构基元就是重复单元，如原子、原子团、分子等。如果把重复单元想象为一个几何点，并按结构周期排列，这就是点阵，根据点阵的性质，把分布在同一直线上的点阵称为直线点阵或一维点阵，分布在同一平面中的点阵称为平面点阵或二维点阵，分布在三维空间的点阵称为空间点阵或三维点阵。图 2.2 给出了一维、二维和三维点阵的示意图。

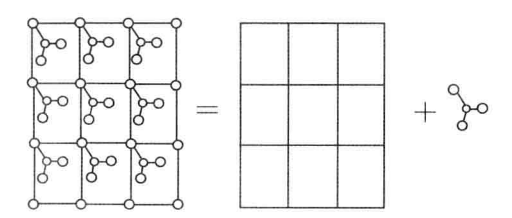


图 2.1　晶体结构和点阵的关系

在直线点阵中，若以连接两个点阵点的单位矢量 $\boldsymbol{a}$ 进行平移，必指向另一点阵点，而矢量的长度 $|\boldsymbol{a}| = a$ 称为点阵参数。平面点阵可分解为一组平行的直线点阵，并选择两个互不平行的单位向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 将其划分为无数并置的平行四边形单位，点阵中的每个点都位于平行四边形的顶点处，矢量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 的长度 $|\boldsymbol{a}| = a$、$|\boldsymbol{b}| = b$ 及其夹角 $\angle ab = \gamma$，称为平面点阵参数。空间点阵可分解为一组平行的平面点阵，并可选择三个互不平行的单位矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 将其划分成并置的平行六面体，而点阵中各点都位于各平行六面体的顶点。矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 的长度 a、b、c 及其相互间的夹角 $\angle ab = \gamma$、$\angle ac = \beta$ 和 $\angle bc = \alpha$，称为点阵参数。晶体三个坐标轴方向 X、Y、Z 或称格子线方向，通常选择右手定则，它们分别与 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 平行。

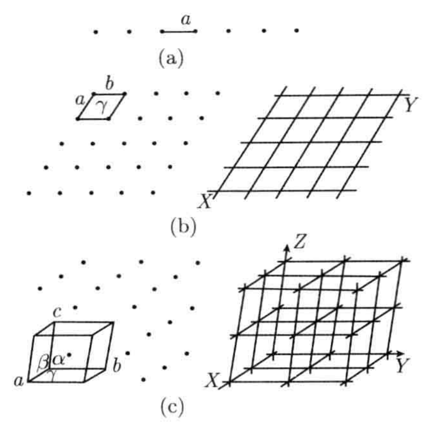


图 2.2 一维、二维和三维点阵的示意图

(a) 直线点阵；(b) 平面点阵；(c) 空间点阵和晶格

必须指出的是，晶体的空间点阵只不过是晶体中原子、离子或分子所占据的位置在三维空间的重复平移而已，因此点阵这个词绝不应该用来代表由原子堆垛成的真实晶体结构。

2.1.2 晶胞、晶系

根据晶体内部结构的周期性，划分出许多大小和形状完全等同的平行六面体，在晶体点阵中，这些确定的平行六面体称为晶胞 (或称单胞)，用来代表晶体结构的基本重复单元。这种平行六面体可以由晶体点阵中不同结点连接而形成形状大小不同的各种晶胞，显然这种分割方法有无穷多种，但在实际确定晶胞时，应遵守布拉维法则，即选择晶胞时应与宏观晶体具有相同的对称性、具有最多的相等晶轴长度 (a, b, c)、晶轴之间的夹角 (α, β, γ) 呈直角数目最多，满足上述条件时所选择的平行六面体的体积最小。这样在三维点阵中选择三个基矢 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 以及它们间的夹角 α、β 和 γ，按它们的特性把晶体分为七大晶系，即立方、六方、四方、三方 (又称菱形)、正交、单斜、三斜 (表 2.1)。立方晶系对称性最高，是高级晶系 (有一个以上高次轴)；六方、四方、三方属中级晶系 (只有一个高次轴)；正交、单斜、三斜属低级晶系 (没有高次轴)，三斜晶系对称性最低。

2.1.3 点阵类型

单位晶胞中，若只在平行六面体顶角上有阵点，即一个晶胞只分配到一个阵点时，则称它为初基晶胞。若在平行六面体的中心或面的中心含有阵点，即一个晶胞含有两个以上的阵点时，称为非初基晶胞。初基晶胞构成的点阵称为简单点阵，记为 P。非初基晶胞构成的点阵根据顶角外的阵点是在体心、面心和底面心而分别

称为体心、面心和底心点阵，记为 I、F、C。用数学方法可以证明只存在 7 种初基和 7 种非初基类型，称为布拉维点阵，因通过平移操作而得，故又称为平移群或点阵类型，如图 2.3 所示。表 2.1 列出的是晶系划分与点阵类型的对应关系。

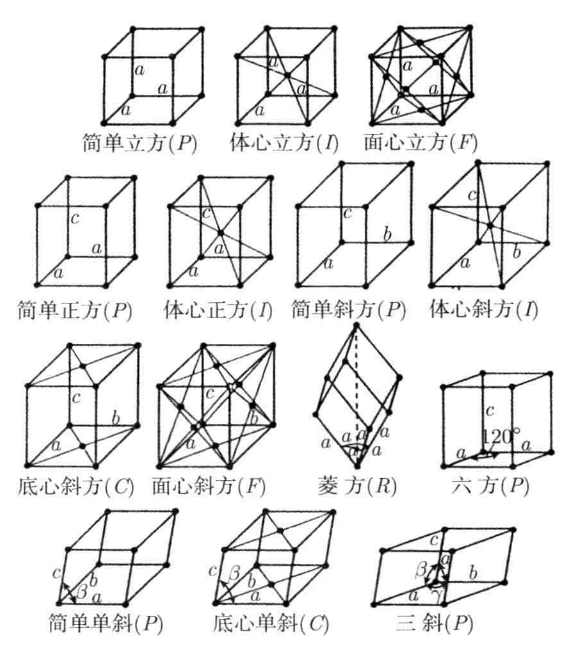


图 2.3　14 种布拉维点阵或平移群

表 2.1　晶系划分和点阵类型的对应关系

晶系	晶胞参数	点阵类型	点阵符号
立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单、体心、面心	P、I、F
六方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ,\gamma=120^\circ$	简单	P
四方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单、体心	P、I
三方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	简单	$P(R)$
正交	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单、体心 底心、面心	P、I、C、F
单斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	简单、底心	P、C
三斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	简单	P

2.2 实验室 X 射线源

实验室 X 射线源一般还是用高能电子束激发金属靶发出的 X 射线。X 射线源发生器的核心部件是 X 射线管，它有一个从可折式、封闭式到旋转阳极可折式 X 射线管的发展过程。前者已很少使用，后两者现在常用。封闭式 X 射线管的功率已从几百瓦发展到 2~4kW，旋转阳极可折式 X 射线管的功率从几千瓦到几十千瓦。当高速电子束轰击金属靶面时，由于电子束与靶元素原子中的电子的能量交换，激发出 X 射线。从靶元素发出的 X 射线分为连续谱和特征谱两部分，如图 2.4 所示。当电子束的加速电压达到一定值后，特征辐射就被激发，并叠加在连续谱上。连续谱由电子撞击到阳极上减速的轫致辐射组成，并存在短波极限 $\lambda_{\min}$，它由电子一次碰撞损失全部动能引起

$$\lambda_{\min}(\text{Å}) = \frac{hc}{eV} = \frac{12\,398}{V} \tag{2.1}$$

式中，V 为加速电压，单位为 V。

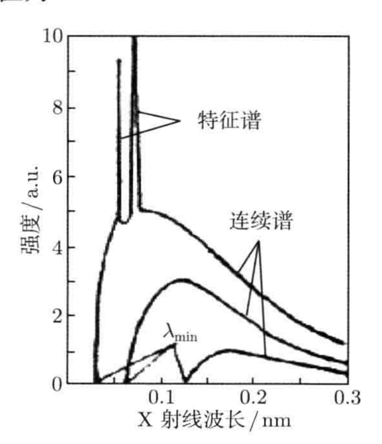


图 2.4 Mo 靶的 X 射线谱

特征 X 射线分若干种，分别用 K、L、M 等表示。常规的 X 射线衍射工作中，只能观察到 K 系谱线中最强的 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 和 $K_{\beta1}$ 三条，$K_{\beta1}$ 常称为 K_β 线。当分辨率比较低时，$K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 往往分不开，就用 K_α 表示。习惯上用式 (2.2) 计算 K_α 的平均波长，即

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{2}{3}\lambda_{K_{\alpha1}} + \frac{1}{3}\lambda_{K_{\alpha2}} \tag{2.2}$$

以 Cu 靶为例，$\lambda_{K_{\alpha1}}$=1.540 562 Å，$\lambda_{K_{\alpha2}}$=1.544 39 Å，λ_{K_α}=1.541 838 Å，$I_{K_{\alpha1}} : I_{K_{\alpha2}} \approx 2:1$, $I_{K_{\alpha1}} : I_{K_\beta} = 5:1$, $\lambda_{K_\beta} = 1.392\,22$Å。

根据玻尔原子模型，核外电子分布在不同的壳层上，并对应于不同的能级，常用 K, L, M, $\cdots$ 来表示各壳层。高速电子束使内层电子电离，外层电子跃迁至内层填充使原子系统的能量减少而发出 X 射线光子。电子由 L 层 →K 层产生 K_α 系射线，由 M 层 →K 层产生 K_β 线，由 M 层 →L 层产生 L_α 线。图 2.5 给出电子跃迁和光子辐射的示意图。K 系谱线的激发电压与 K 壳层电子的电离能 W_K 有如下关系



$$V_K = W_K/e \tag{2.3}$$

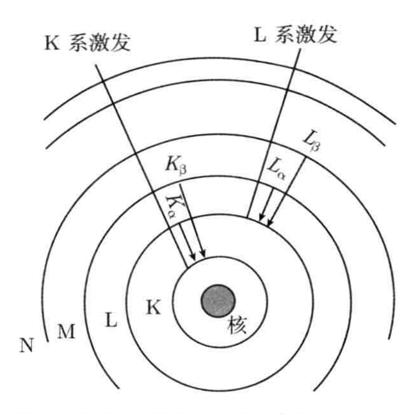


图 2.5　特征 X 射线激发时原子中的电子跃迁示意图

表 2.2 给出了常用靶金属激发 X 射线的有关数据，以供查用。

表 2.2　常用靶金属激发 X 射线的有关数据

靶元素 Z		Cr(Z=24)	Cu (Z=29)	Mo (Z=42)	Ag (Z=47)	W (Z=74)
波长/Å	K_α	2.291 00	1.541 84	0.710 73	0.560 87	0.210 61
	K_{α_1}	2.289 70	1.540 56	0.709 30	0.559 41	0.209 01
	K_{α_2}	2.293 61	1.544 39	0.713 59	0.563 80	0.218 33
	K_β	2.084 87	1.392 22	0.632 29	0.497 07	0.194 37
K 系吸收限/Å	2.070 20	1.380 59	0.619 78	0.486 89	0.178 37	
K 系激发电压/kV	5.98	3.86	20.0	25.5	69.2	
最佳工作电压/kV	30～40	35～60	40～50	48～55		
K_{α_1} 波长范围	$\Delta\lambda/(\times 10^{-4})$	1.1	0.58	0.29	0.28	0.15
	$\Delta\lambda/\lambda/(\times 10^4)$	4.72	3.67	4.09	5.01	7.18

X 射线波长的国际单位用纳米 (nm)，结晶学中仍常用Å，有时也常用能量单位，其关系如下

$$E(\text{keV}) = 12.398\,5/\lambda(\text{Å}) \tag{2.4}$$

X 射线发生器是提供 X 射线源的机械、电器、电子装置系统，它由 X 射线管、

高压发生器、稳压稳流系统、控制操作系统、水冷系统等部分组成。其中，X 射线管是 X 射线发生器的核心部件，实质是一只特殊的高真空二极管，由发射电子的热阴极、使电子束聚焦的聚焦套和阳极靶三部分组成。经高压加速的电子束轰击阳极时，电子的大部分能量转变成热能，仅 1%的能量转化为 X 射线，因此阳极靶必须用水冷却。阳极一般接地，为负高压状态。从靶面射出的 X 射线在空间有一个分布，大约在 6° 角的方向射线最强，所以在相应方向开两个或四个窗口让 X 射线射出。靶面上的焦点形状与灯丝的形状直接相关，通常为 1mm×12mm，1mm×10mm 和 0.4mm×8mm。有效焦点是它在 6° 方向的投影，有线状和点状两种。

特征辐射的强度的经验表达式为

$$\begin{cases} I = Ai(V - V_{\mathrm{k}})^n \\ \text{当}V \leqslant 2.3V_{\mathrm{k}}\text{时, } n = 2 \\ \text{当}V > 2.3V_{\mathrm{k}}\text{时, } n\text{下降}, n = 1.5 \sim 0.5 \end{cases} \tag{2.5}$$

其中，V_{k} 为 K 系特征辐射的激发电压 (kV)，i 为管流 (mA)。一般书籍中推荐 Mo 和 Ag 靶的适宜工作电压分别为 50~55kV 和 50~60kV 是不尽合理的，而应选择 $V \approx 2.3V_{\mathrm{k}}$，即 V_{Mo}=46kV，V_{Ag}=58kV 为最合理，而管流则越高越有利。这表明使用特征辐射的 X 射线源，取 $V_{\max}$=60kV，发展高密度束流 (提高管流) 的发展方向是完全正确的。

2.3 同步辐射 X 射线源

在人类文明和科学技术发展史上，已有 3 种光源，即电光源、X 射线源、激光光源。第 4 种光源就是同步辐射光源 (synchrotron radiation light source)，1947 年在美国通用电气公司实验室的 70MeV 电子同步加速器上首次观察到。人们将会看到，除激光武器、激光雷达和遥测不及之外，在其他方面，同步辐射光源对科学技术、国民经济和人类生活的影响和作用，将超过 X 射线光源和激光光源的总和。

2.3.1 同步辐射光源的原理

同步辐射是电子在做高速曲线运动时沿轨道切线方向产生的电磁波，因是在电子同步加速度器上首次观察到，人们称这种由接近光速的带电粒子在磁场中运动时产生的电磁辐射为同步辐射。由于电子在圆形轨道上运行时能量损失，故发出的能量是连续分布的同步辐射光。

至今，同步辐射光源的建造经历了三代，并向第四代发展。

第一代 (first generation) 同步辐射光源是在为高能物理研究建造的电子加速器和储存环上 “寄生地” 运行。第二代同步辐射光源是专门为同步辐射的应用而设

计建造的，美国的 Brookhaven 国家实验 (BNL) 两位加速器物理学家 Chasman 和 Green 把加速器上使电子产生弯转、散热等作用磁铁按特殊的序列组装成 Chasman-Green 阵列 (lattice)，这种阵列在电子储存环中的采用标志着第二代同步辐射的建造成功。

第三代同步辐射光源的特征是大量使用插入件 (inserction devices)，即扭摆磁体 (wiggler) 和波荡磁体 (undulator) 而设计的低发散度的电子储存环。表 2.3 给出三代同步辐射光源重要参数的比较。

表 2.3 三代同步辐射光源主要性能指标的比较

	第一代	第二代	第三代
电子储存环的工作模式	兼用	专用	专用
电子能量	$<1\sim30$GeV由高能物理决定	1.0左右，产生真空紫外及软 X 射线；~3.0产生从红外到硬 X 射线	低能1GeV左右 中能$1\sim3.5$GeV 高能$6\sim$ GeV
电子束发散度/(nm·rad)	几百	40～150	5～20
同步辐射亮度/[光子/($\mathrm{s\cdot mm^2\cdot mrad}$)](0.1%BW)	$10^{13}\sim10^{14}$	$10^{15}\sim10^{16}$	$10^{17}\sim10^{20}$
发光元件	二极弯曲磁铁	二极弯曲磁铁为主，少量插入件 wiggler; undulator	undulator 为主
光的干涉性	无	少数	部分空间相干
技术开发年代	20 世纪 60 年代	20 世纪 70 年代	20 世纪 90 年代

目前，世界上已使用的第一代光源 19 台，第二代 24 台，第三代 11 台。正在建设或设计中的第三代 14 台，这些光源遍及美国、英国、德国、俄国、日本、中国、印度、韩国、瑞典、西班牙、巴西等。

这些同步辐射光源大概可分为三类。

第一类，建立以 VUV(真空紫外) 为主的光源，借助储存环直线部分的扭摆磁体把光谱扩展到硬 X 射线范围。台湾新竹 SRRC 和合肥 NSRC 光源属此类。

第二类，利用同步电子加速器能在高能、中能两种能模式下操作，可在同一台电子同步加速器 (增强器) 下，建立 VUV 和 X 射线两个电子储存环。位于美国长岛 Brookhaven 国家实验 (BNL) 的国家同步辐射光源 (NSLS) 属于此类，图 2.6 为其结构的平面示意图。

第三类，建立以 X 射线环为主同时兼顾 VUV 的储存环是可行的，因为 X 射线环能提供硬 X 射线、软 X 射线和紫外、可见光到红外的光谱分布，但长波部分的亮度较 VUV 环低些当然也可用长波段进行工作。上海同步辐射装置 (SSRF) 就属此类。图 2.7 给出上海同步辐射装置 (SSRF) 的平面示意图。如果增强器能分

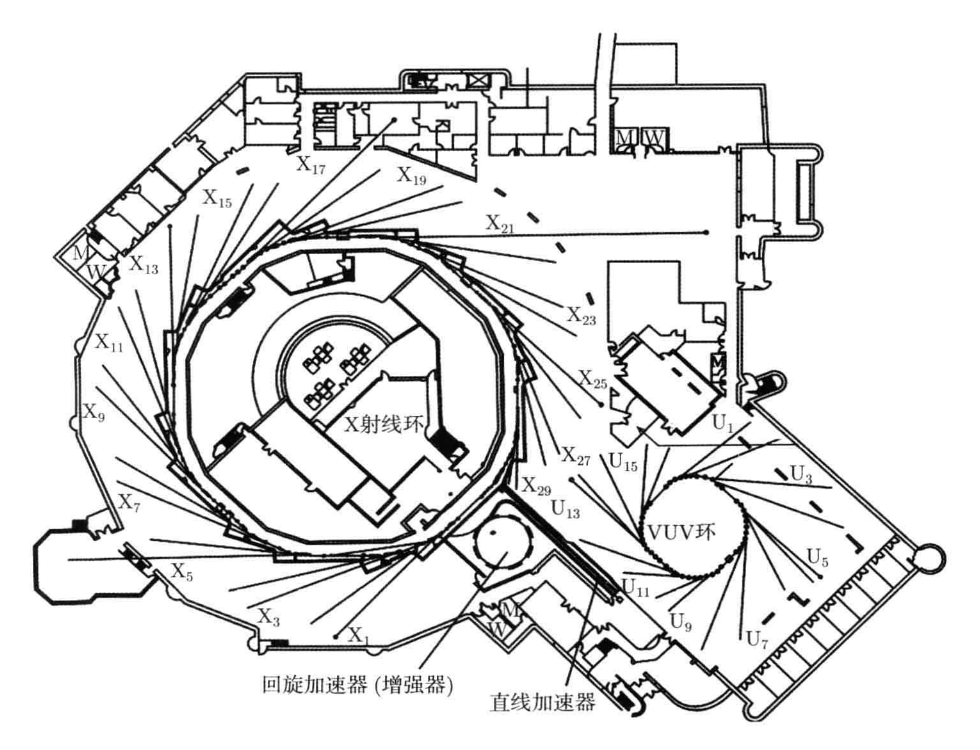


图 2.6 美国纽约长岛 Brookhaven 国家实验室国家同步辐射光源结构平面布置图

别采用高能、中能两种模式工作，即在中能模式下操作，注入储存环提供光子通量较高，主要进行 VUV 环的工作；在高能模式下操作，只要光束线和实验站作合理布置，既能进行硬 X 射线、软 X 射线方面的工作，也能进行不少 VUV 方面的工作。

上述三代同步辐射光源的主要性能指标是同步辐射亮度、发散度以及相干性。

近些年来，由于自由电子激光 (FEL) 技术的发展和成功，以及在电子储存环的应用，从自由电子激光 (FEL) 中引出同步辐射已经实现，这就是第四代同步辐射光源。以下为第四代同步辐射光源的标志性参数。

(1) 亮度要比第三代大两个量级以上。第三代光源最高亮度已达 10^{20} 光子/(s·mm^2·mrad·10^{-3}BW)，目前第四代光源的亮度达 10^{22} 光子/(s·mm^2·mrad·10^{-3}BW)。

(2) 相干性。要求空间全相干，即横向全相干。

(3) 光脉冲长度要求到皮秒 (ps)，甚至小于 ps。

(4) 多用户和高稳定性。同步辐射光源的一大特点是多用户和高稳定性，可同时有数百人进行试验。

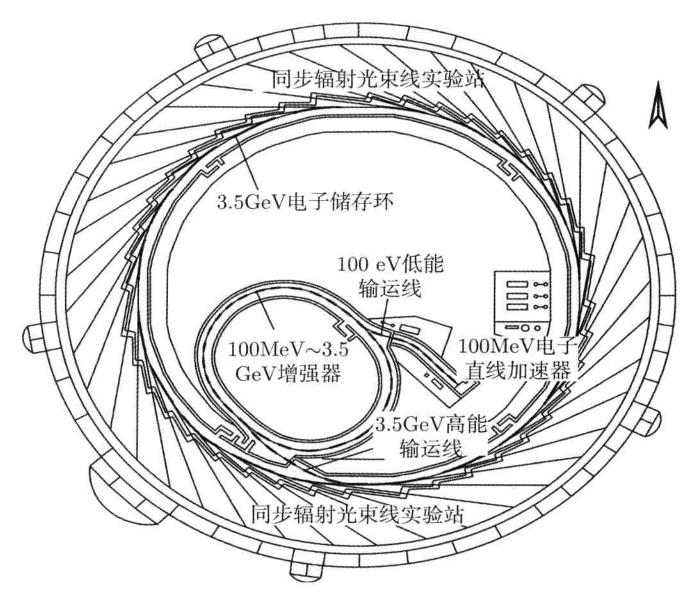


图 2.7　上海同步辐射装置 (SSRF) 结构的平面示意图

因此，有人认为，同步辐射光源就像能量广泛分布的一台超大型激光光源，特别是光的相干大大改善的第三代和第四代同步辐射光源更是如此。

2.3.2　同步辐射光源的主要特征

与一般 X 射线源相比较，同步辐射光源有如下特征。

1. 高强度 (高亮度)

若采用实用单位，总的辐射功率 W 可写为

$$W(\mathrm{kW}) = 88.47E^4I/\rho = 2.654E^3IB \tag{2.6}$$

式中，E 为运动电子的能量 (GeV)，I 为储存环的束流 (A)，ρ 是弯曲半径 (m)，B 是磁感应强度 (kG, 1G=10^{-4}T)。对于英国 Daresbury 同步辐射光源，$E=2\mathrm{GeV}, \rho=5.5\mathrm{m}$，最大电流为 370mA，因此在 2π 弧度内的总功率为 $W=95.2\mathrm{kW}$ 或 15W/mrad，但由于它分布在很小角范围，$r=mc^2/E$(这里 m 是电子静止质量 10^{-30}kg, c 是光速)，当 $E=2\mathrm{GeV}$, $r^{-1}=0.25\mathrm{mrad}$ 或 0.016° 时, 同步辐射 X 射线亮度比 60kW 旋转阳极 X 射线源所发出的特征辐射的亮度分别高出 3~6 个量级。

当使用 Wiggler 或 Undulator 时，对于给定长度 L 的磁场，总功率写为

$$W(\mathrm{kW}) = 1.267\times10^{-2}E^2(\mathrm{GeV})\langle B^2(\mathrm{kG})\rangle I(\mathrm{A})L(\mathrm{m}) \tag{2.7}$$

式中，$\langle B^2\rangle$ 是遍及整个 L 的平均。

描述高亮度的另一参量是光子通量，即光子/(s·mm^2·mrad^2·10^{-3}BW)。前面提到，第二代同步辐射光源的光通量达 10^{15} ~10^{16} 光子/(s·mm^2·mrad·10^{-3}BW)，第三代光源达 10^{18} ~10^{20} 光子/(s·mm^2·mrad·10^{-3}BW)，到了第四代，光子能量可大于 10^{22} 光子/(s·mm^2·mrad·10^{-3}BW)，已超过高功率的激光器。从这个意义上讲，一台同步辐射光源相当于无数台激光器。

2. 宽而连续分布的谱范围

图 2.8 给出了日本光子工厂 (PF) 同步辐射光源的光谱分布图。从图中可见，其波谱的分布跨越了从红外 — 可见光 — 紫外 — 软 X 射线到硬 X 射线整个范围。Wiggler 和 Undulator 的作用也显然可见。实验所用的波长能方便地使用光栅单色器或晶单色器从连续谱中选出。谱分布的一个重要特点是临界波长 (又称特征波长)λ_c，它由式 (2.8) 给出

$$\lambda_c(\text{Å}) = 5.59\rho E^{-3} = 18.64B^{-1}E^{-2} \tag{2.8}$$

有时也用特征能量 E_c 表达为

$$E_c = 2.218E^3\rho^{-1}(\text{keV}) = 0.665BE^2(\text{keV}) \tag{2.9}$$

其中，ρ、E 的单位同前，B 的单位为 T。

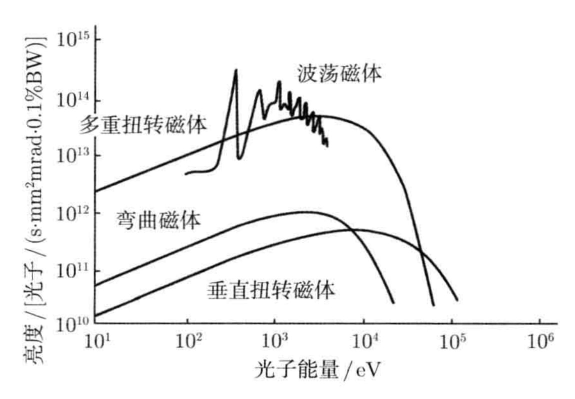


图 2.8 日本光子工厂 (PF) 同步辐射光源光谱分布

所谓特征波长是指这个波长具有表征同步辐射谱的特征，即大于 λ_c 和小于 λ_c 的光子总辐射能量相等，$0.2\lambda_c$~$10\lambda_c$ 占总辐射功率的 95%左右，故选 $0.2\lambda_c$ ~$10\lambda_c$ 为同步辐射装置的可用波长是有充分理由的。

当 $\lambda = \lambda_c$ 时，10%带宽内的光子能量为

$$N_{0.1}(\lambda_c) = 1.601 \times 10^{12}E \quad (\text{光子/s} \cdot \text{mA} \cdot \text{mrad}) \tag{2.10}$$

当 $\lambda \gg \lambda_c$ 时

$$N(\lambda) = 9.35 \times 10^{16} I \left(\frac{\rho}{\lambda_c}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{光子}/\text{s} \cdot \text{mA} \cdot \text{mrad}) \tag{2.11}$$

当 $\lambda \ll \lambda_c$ 时

$$N(\lambda) = 3.08 \times 10^{16} IE \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-\left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda} (\text{光子}/\text{s} \cdot \text{mA} \cdot \text{mrad}) \tag{2.12}$$

最大光通量处辐射波长定义为 λ_P，与 λ_c 的关系为

$$\lambda_P = 0.75\lambda_c \tag{2.13}$$

3. 高度偏振

同步辐射在运动电子方向的瞬时轨道平面内电场矢量具有 100%偏振，遍及所有角度和波长积分约 75%偏振，在中平面以外呈椭圆偏振。图 2.9 概括了不同波长的单个电子的平行偏振分量、垂直偏振分量强度与发射角的关系。由图可知，当 $\lambda \approx \lambda_c$ 时，即曲线 1，张角近似为 r^{-1}；在较短波时，张角变得较小；在较长波时，张角变得大得多，当 $\lambda=100\lambda_c$ 时，张角达 $4r^{-1}$。

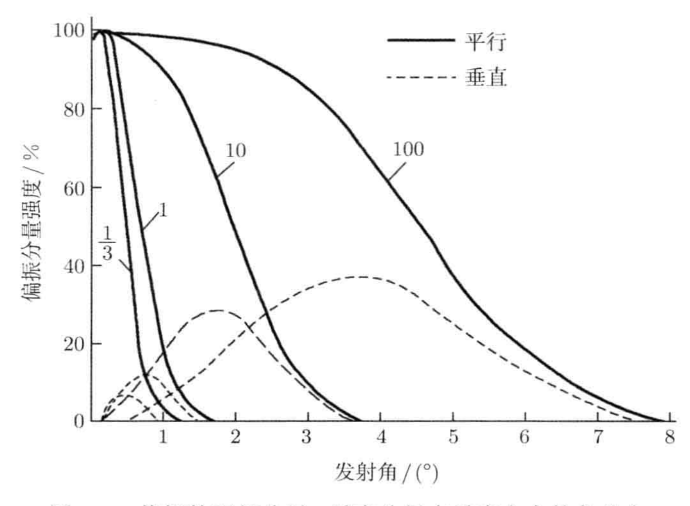


图 2.9　偏振的平行分量、垂直分量在垂直方向的角分布

4. 脉冲时间结构

脉冲时间结构由储存环的机构引起，即由辐射阻尼现象引起，当电子从增强器注入储存环，且当注入的束团几乎充满储存环真空不能再注入电子时，由于自由振

荡和同步辐射以及不断地由高频腔给电子提供能量补充，其自由振荡的振幅越来越小，这种现象称为辐射阻尼。当经过 2~3 倍阻尼时间后振幅已变得小得多了，这就意味着束团尺寸已由注入末了时的满真空室变得只占真空的 1/10 空间。因此，可进行注入 2~3 倍阻尼时间的重复过程，这样既积累了电子数，而且束团的横向尺寸变小，长度也变短。具体脉冲时间间隔与储存环的参数和使用模式有关。现已获得 2.8~780ns，第三代同步辐射光源的最小光脉冲时间约达 30ps。同步辐射源的脉冲时间结构能用来作时间分辨光谱和时间分辨衍射研究，已在晶体学、化学和生物学方面获得应用。

5. 准直性好

由于天然的准直性和低的发散度，同步辐射光源有小的源尺寸。同步辐射光束的平行性可以同激光束相媲美。能量越高光束的平行性越好，在轨道平面的垂直方向上的辐射张角为

$$\langle \phi^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{r} \tag{2.14}$$

式中，$r = \dfrac{E}{mc} = \dfrac{E}{E_0}$，由此可知，能量越高的光发散角越小。如电子能量 E=800MeV，则 $r \approx 1600$，辐射张角 $\langle \phi^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \approx 0.625\text{mrad}$。

6. 同步辐射的相干性不断提高

第一代和第二代同步辐射光源的相干性较差，到了第三代光的相干性已相当好，预计第四代同步辐射光源的相干性将更好，且具有空间全相干性。

7. 同步辐射实验站的设备庞大

试样周围空间大，适宜于安装像高低温、高压、高磁场以及反应器等附件，能进行特殊条件下的动态研究；还特别有利于安装联合实验设备，用各种方法对试样进行综合测量分析和研究。

8. 具有精确的可预算的特性

可以用作各种波长的标准光源。

9. 绝对洁净

因为它在超高真空产生，所以没有任何干扰，如阳极、阴极和窗口带来的干扰。

潜在的实验问题是强度的稳定性不好，这与同步辐射光源的短暂性能有关，如储存环中电子流的变化和轨道漂移明显影响入射线的强度。所谓储存环的工作寿命是指当已注入的电子流达到最大设计之后，能在储存环中循环运动中电子流损失至允许值的时间。

2.4 中子射线源

2.4.1 稳态反应堆中子源

反应堆中子源基于核裂变反应，又分静态反应堆源和脉冲反应堆源。反应堆中子源的核心是核反应堆，它由核心的裂变材料 ^{235}U、冷却剂慢化器和慢化反射器组成。冷却剂的作用是，一方面从反应堆核心带走热，另一方面降低裂变中的能量，使之达到大的裂变截面，以提供具有裂变材料最小质量的临界度。慢化反应器降低来自核心的快中子，并把它们作为慢中子储存起来，且逸出中子束，同时把某些中子反射回核心，以减少裂变材料的质量。用作冷却剂和反射器的主要材料见表 2.4。

表 2.4 原子反应堆的冷却剂和反射器的主要材料

材料	快中子迁移长度 M/cm	热中子扩散长度 L_T/cm
H_2O	2.85	5.1
D_2O(纯重水)	170	10.5
Be	21	9.2
石墨	59	17.6

对反应堆的考查是它所用冷却剂慢化器和反射器的结合，其结合情况是:

D_2O—D_2O, 最佳的选择; H_2O—D_2O, 给出较好的强度

H_2O—Be, 较一般的选择; D_2O—Be

目前世界上几个最强反应堆中子源及性能见表 2.5。图 2.10 给出了美国长岛 Brookhaven 国家实验室 (BNL) 的高通量反应堆 (HFBR) 中子源的中子线束和实验站散射装置分布情况。图 2.11 给出了法国 Geenble 的高通量反应堆中子源的示意图。由图可见，一个反应堆可同时提供热中子和冷中子。反应堆可采用自动引发式反应或外引发 (booster) 作成脉冲式反应堆。自动引发式对中子散射实验并不合适。采用外引发的脉冲反应堆包括一个核燃料或反射器材料的运动部件，它通过反应堆核器芯引起反应率简单而迅速的变化，当反应率超过允许的临界值时，便快速产生脉冲，从而形成脉冲式反应堆中子源。

表 2.5 几个原子反应堆中子源的操作性能

国家	地方	反应堆	功率/MW	ϕ_{Th}/[n/(cm^2·s)]	冷源	冷却剂	反射器	热源
中国	北京	HWR	—	—	—	—	—	—
美国	Brookhaven	HFBR	60	1×10^{15}	L-H_2	D_2O	D_2O	无
	橡树岭	HFIR	100	1.5×10^{15}	无	H_2O	Be	无
	橡树岭	HFIR-II	200	4.0×10^{15}	—	D_2O	D_2O	—
法国	Grenoble	HFR	57	1.2×10^{15}	L-D_2	D_2O	D_2O	2000K 石墨
		Orphee		0.3×10^{15}	L-D_2	D_2O	D_2O	1700K 石墨

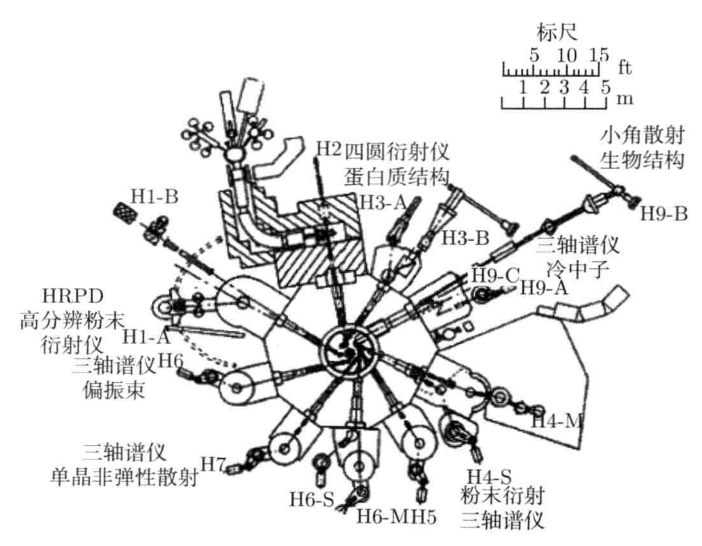


图 2.10 美国长岛 Brookhaven 国家实验室的高通量反应堆中子源的中子线束和实验站散射装置分布情况

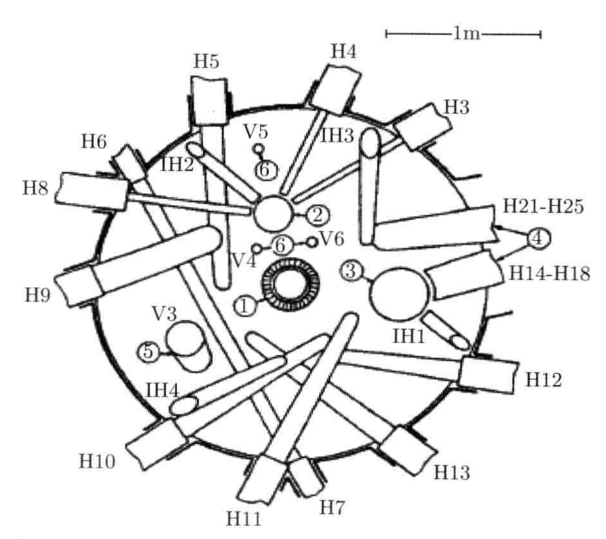


图 2.11 法国 Grenoble 的 HFR 原子反应堆装置源的线束管和慢化器位置

①反应堆核心; ②热中子源; ③冷源; ④中子导管; ⑤ 垂直束管; ⑥ 辐照用冲气口

2.4.2 脉冲中子源

加速器中子源基于蜕变反应，它是借助来自加速器的荷电粒子的短脉冲轰击靶材料而获得中子的，图 2.12 给出其原理图。图 2.13 给出不同能量质子轰击不同

靶材料后的中子产生率。由图可见，重元素靶产生最多的中子，空心的 U 为最好；较高离子能量产生更多的中子，近似符合下列关系式

$$\begin{aligned} Y_{(E,A)} &= 0.1(E_{\text{GeV}} - 0.120)(A + 20) \quad (\text{除能裂变的材料}) \\ &= 5.0(E_{\text{GeV}} - 0.120) \quad ({}^{238}\text{U}) \end{aligned} \tag{2.15}$$

式中，A 是靶的质量，Y 为每个质子产生中子的数目。

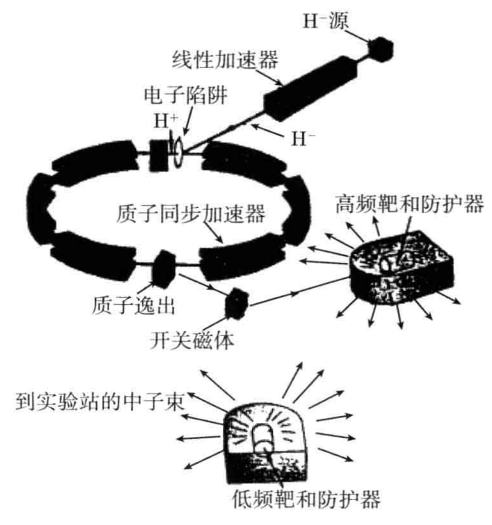


图 2.12　质子加速器驱动的脉冲中子源示意图

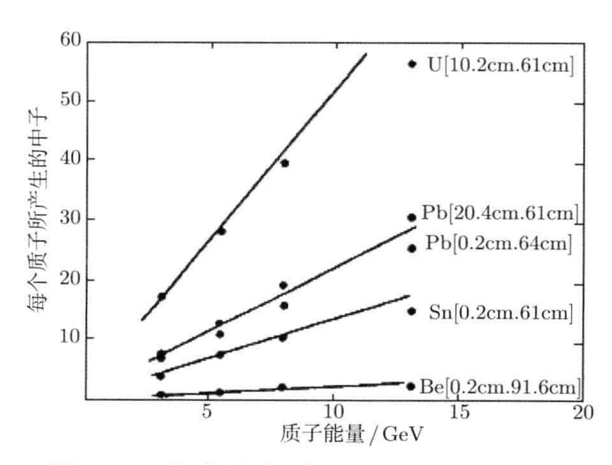


图 2.13　不同能量质子轰击不同材料的中子产率

基于加速器的中子源又分静态源、时间调制或准静态源、短脉冲或简单脉冲源。目前世界上最强的脉冲中子源是美国 Argonne 的 IONS 和英国 Rutherford 的

ISIS。表 2.6 给出世界上几个主要蜕变 (散裂) 中子源。建在中国广东东莞的中国散裂中子源的主要参数为：1.6GeV,25Hz,100kW, 每脉冲中子数为 1.56×10^{13}(平均流强 62.5μA)。

表 2.6 世界上几个蜕变 (散裂) 中子源

国家	地方	名称	名称缩写	主管单位	建成时间
美国	橡树岭	蜕变中子源	SNS	橡树岭国家实验室	2006 年
		Los Almos 中子科学中心	LANCE	Los Almos 国家实验室	
	Argonne	强脉冲中子源	IPNS	Argonne 国家实验室	
中国	东莞	中国散裂中子源	CSNS	中国科学院高能物理研究所	2020 年
英国		英国散裂中子源	ISIS	卢瑟福实验室	
日本		日本中子科学实验室	J-PARC	日本质子加速器研究联合体	
韩国		质子工程 Frontier 方案	PEFP	韩国原子能研究所	
印度		印度散裂中子源	ISNS		

2.4.3 三种源的比较

中子散射技术所依赖的中子源有两种主要的实现途径，即基于反应堆的中子源和基于质子加速器的散裂中子源。前者通常是时间连续的，后者则是脉冲的。两者各有优点，在应用上具有互补性。比较而言，散裂中子源具有一些独特而优异的性能，主要包括：随着近年来强流质子加速器技术的发展，获得较反应堆中子源高 1~2 个量级以上的有效中子通量成为可能，如束流功率达 $10^2\sim10^3$kW，这也是世界各国着力发展和建造散裂中子源的最重要原因之一；可提供丰富的高能短波长中子，以保证高 Q 值、高能量转移的中子散射需求；可实现低本底中子散射数据的获取，信噪比大为提高；无需使用核原料，同时不产生强放射性核废料等。三种中子源的特点以比较的方式列在表 2.7 中。

表 2.7 三种中子源特点的比较

比较项目	三种典型中子源特点比较		
	放射性核素中子源	反应堆中子源	散裂中子源
中子产生	(α, n) 反应, (g, n) 反应 自发裂变	核裂变 链式反应	高能质子轰击重核散裂反应
反应方式	连续	连续	脉冲
时间结构	无	无	有
中子能谱	窄	较宽	宽
中子通量	$\sim10^7$ n/(cm^2·s)	$\sim10^{15}$ n/(cm^2·s)	$\sim10^{17}$ n/(cm^2·s)
每产生中子靶内能量沉积	0.1~6 MeV	180 MeV	20~45 MeV
本底 γ	高	高	低

高有效通量、宽波段、高信噪比、高效安全的散裂中子源使得中子散射技术的应用领域不断扩大，使过往很多无法涉足的研究领域得以开展，因此被国际上

公认为新一代中子源。目前世界上运行的散裂中子源主要有日本的 KENS、美国的 IPNS 和 LANSCE、英国的 ISIS，其中 ISIS 的有效中子通量最高，且超过 ILL 一个量级。而在建或计划建设的有美国的 SNS、日本的 J-PARC(JSNS) 和中国的 BSNS 等，其中 SNS 和 J-PARC 的设计束流功率均超过 1 MW，ISNS 和 BSNS 为 100 kW。另外，欧洲联盟一直在朝建造 10 MW 级散裂中子源 (ESS) 的方向努力。总之，建造高性能散裂中子源已成为 21 世纪世界各主要经济体提高其科技竞争能力的重要步骤。

脉冲源和定态源本质上有很大差别，描述它们的功能需要较多的参数，因此难以比较，但下述特性还是明确的。

对于反应堆中子源，中子流是连续且近各向同性的，谱分布占主导地位的是“麦克斯韦”热分布，源平衡温度在 300K 左右，用热中子通量的时间平均积分和温度两个指标足以表征它们 (除非需指明是“冷”或“热”源)。然而，对于脉冲源，初基源的脉冲宽度、脉冲频率、超热和热中子的强度、热中子谱温度、能量依赖关系的持续时间和慢化器的波形等都是重要的。

图 2.14 给出了核反应堆 (图中用 (a)、(b)、(c) 表示) 和脉冲蜕变源 (SNS) 两种普通源的中子能量分布。由图可见，反应堆源的中子谱呈麦克斯韦分布。

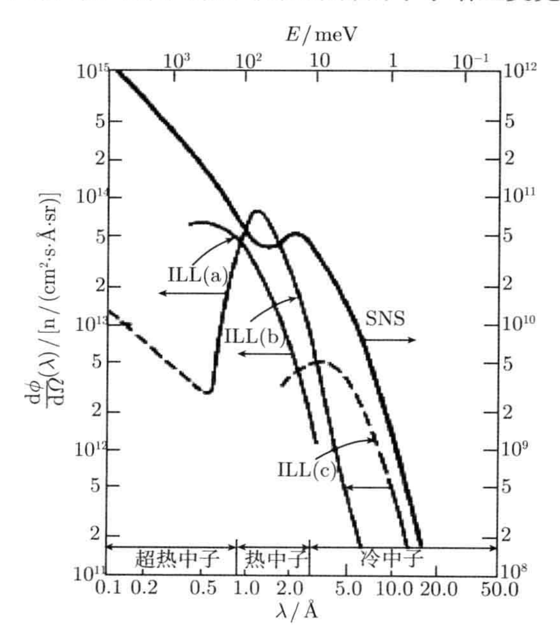


图 2.14　典型的中子谱分布

反应堆中子源慢化剂为 (a)2000K 石墨；(b)300K D_2O；(c) 25K 液态 D_2O；SNS 是质子流为 20μA 的脉冲源

散裂中子源与反应堆中子源相比有以下优点：

(1) 它和脉冲时间飞行技术结合后，能使用脉冲散裂中子源产生的中子脉冲内的全部中子，并有极高的能量分辨率，从而使谱仪的样品处的中子通量和核反应堆相比提高了 100 倍以上。例如，英国 ISIS 脉冲中子源的粉末衍射仪 GEM，只需 1mg 的样品就能测出衍射谱；美国在建的兆瓦级 SNS 脉冲散裂中子源的工程材料衍射仪，只用 1/10s 就能测出衍射谱，比核反应堆的相应衍射仪快几百倍。

(2) 脉冲技术给出高分辨率和低本底。脉冲中子源的谱仪具有最高的能量分辨率 ($\mathrm{d}E/E$=0.04%和 0.1meV)。脉冲当中含不同波长的超热、热和冷中子，因此谱仪的频宽大，与核反应堆的谱仪比较，能将能量转移范围扩大 5~10 倍。

(3) 脉冲中子源不用核燃料，不产生核废物，不污染环境，停电后就不再产生质子、中子，绝对安全。

(4) 建造费用和运行费用较低。散裂脉冲中子源的配套工程较少 (不需要核反应堆必备的庞大的冷却水系统、核废料的储存转运空间和复杂的多层次核反应安全保护系统)。特别要提到的是慢化中子用的慢化器的制冷功率仅二三百瓦，比核反应堆用的小 10 倍，制冷系统的投资和运行费用也大致小 10 倍，大大降低了散热和致冷的投资。

2.5 射线衍射线束方位——劳厄方程和布拉格公式

当一束射线照射到晶体上时，首先被原子散射，每个原子都是一个新的辐射波源，向空间中辐射出与入射波同频率的中子波。因此，可以把晶体中每个原子都看成是一个散射波源。这些散射波的干涉作用，使得空间某方向上的波始终保持互相叠加，在这些方向上可以观测到衍射线，而在另外一些方向上的波始终是互相抵消的，没有出现衍射线。那么在什么方向出现衍射线呢？下面来讨论这个问题。

2.5.1 劳厄方程

一个等间距为 a 的一列原子组成一个一维点阵，如图 2.15(a) 所示。当一束波长为 λ 的平行射线束与一维点阵成 α 角入射，则一维点阵上的每个原子都成为入射射线的散射中心，并在一定的方向产生衍射束，如图中的 OS 和 RT 分别为由原子 O 和原子 R 产生的衍射束，它们与一维点阵成 ε 角，OS 和 RT 的程差是

$$\delta = OQ - PR = H\lambda \tag{2.16}$$

式中，H 为整数 (0，±1，±2，···)，即衍射级。

$$OQ = OR\cos\varepsilon = a\cos\varepsilon, \quad PR = a\cos\alpha$$

$$\delta = a(\cos\varepsilon - \cos\alpha) = H\lambda \tag{2.17}$$

因此，当掠射角 α 一定时，在符合下列条件的方向都能找到衍射线束

$$\cos\varepsilon = \cos\alpha + \frac{H}{a}\lambda \tag{2.18a}$$

该衍射线束的轨迹是以一维点阵为轴、以 ε 为半圆锥角的圆锥面。图 2.15(b) 和图 2.15(c) 分别给出其衍射圆锥和衍射花样的分布。

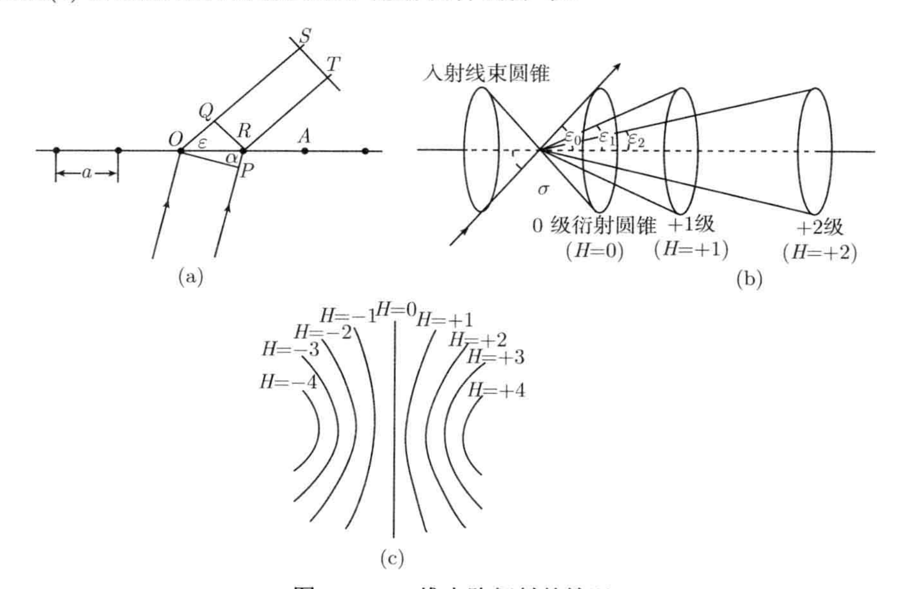


图 2.15 一维点阵衍射的情况

(a) 射线受原子列衍射的条件；(b) 衍射束圆锥；(c) 衍射花样

上述推导可推广到二维

$$\begin{aligned} a(\cos\varepsilon_1 - \cos\alpha_1) &= H\lambda, \quad \cos\varepsilon_1 = \cos\alpha_1 + \frac{H}{a}\lambda \\ b(\cos\varepsilon_2 - \cos\alpha) &= K\lambda, \quad \cos\varepsilon_2 = \cos\alpha_2 + \frac{K}{b}\lambda \end{aligned} \tag{2.18b}$$

推广到三维是

$$\begin{aligned} a(\cos\varepsilon_1 - \cos\alpha_1) &= H\lambda, \quad \cos\varepsilon_1 = \cos\alpha_1 + \frac{H}{a}\lambda \\ b(\cos\varepsilon_2 - \cos\alpha_2) &= K\lambda, \quad \cos\varepsilon_2 = \cos\alpha_2 + \frac{K}{b}\lambda \\ c(\cos\varepsilon_3 - \cos\alpha_3) &= L\lambda, \quad \cos\varepsilon_3 = \cos\alpha_3 + \frac{L}{c}\lambda \end{aligned} \tag{2.18c}$$

式 (2.18a)、式 (2.18b)、式 (2.18c) 分别对应于一维、二维和三维晶体衍射的劳厄方程。三维情况的衍射圆锥和与底片的交线如图 2.16 所示。

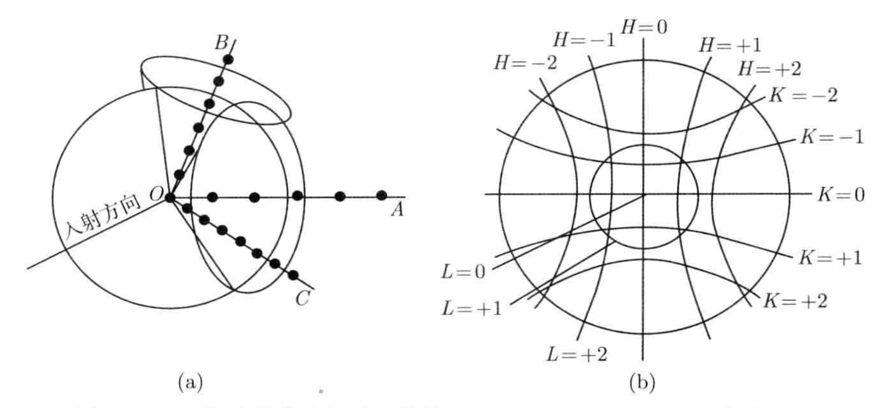


图 2.16 三维晶体点阵衍射线的轨迹及三组圆锥面和底片的交线形状

(a) 衍射束圆锥；(b) 三组圆锥面与底片的交线

在一般情况下，不能同时满足式 (2.18c) 中的 3 个方程，因此不会发生衍射现象。但如果改变入射线和晶轴间的夹角 (或改变入射线的波长)，就能同时满足式 (2.18c) 中的 3 个方程，即图 2.16 中对应于 H、K、L 的三组曲线相交于一点，按这些交点方向发生衍射，在照片上就可得到一系列衍射斑点 (三维衍射花样)。

如果 3 个晶轴正交 (互成 90° 夹角)，式 (2.18c) 中的 $\cos\alpha$ 和 $\cos\varepsilon$ 分别为入射线束和衍射线束的方向余弦，用 2θ 代表入射线的延长线与衍射线的夹角，据立体几何学的关系有

$$\cos 2\theta = \cos\varepsilon_1 \cos\alpha_1 + \cos\varepsilon_2 \cos\alpha_2 + \cos\varepsilon_3 \cos\alpha_3 \tag{2.19}$$

如果为立方晶体，$a = b = c$，将式 (2.18c) 左列的 3 个方程平方后相加，并注意

$$\cos\alpha_1^2 + \cos\alpha_2^2 + \cos\alpha_3^2 = 1$$

即得

$$4a^2 \sin^2\theta = \lambda^2(H^2 + K^2 + L^2) \tag{2.20}$$

如果 H、K、L 中有公约数 n(n 为整数)，则 $H = nh, K = nk, L = nl$，于是有

$$\frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \sin\theta = n\lambda \tag{2.21}$$

式 (2.21) 给出了射线波长 λ 与晶体点阵 a、半衍射角 θ 及衍射晶面指数 h、k、l 间的关系。

2.5.2 布拉格公式

晶体可看成由平行的原子面所组成，晶体衍射线则是原子面的衍射叠加效应，也可视为原子面对射线的反射，这是导出布拉格方程 (公式) 的基础。

射线具有穿透性，不仅可照射到晶体表面，而且可以照射到晶体内部的原子面，这些原子面都要参与对射线的散射。假设图 2.17 中入射线 L_1 和 L_2 分别照射到 BB 层的 M_1 和 AA 层的 M_2 位置，经两层原子反射后分别到达 R_1 和 R_2 位置。可以证明，路程 $L_2M_2R_2$ 与 $L_1M_1R_1$ 之差为

$$\Delta s = L_1M_1R_1 - L_2M_2R_2 = aM_1 + M_1b$$

当路程差 $\Delta s=2d\sin\theta$ 等于射线的半个波长时，两晶面散射波的相位差为 π, 两散射波互相抵消为零；当路程差 $\Delta s=2d\sin\theta$ 等于射线波长 λ 的整倍数 n 时，两晶面散射波的相位差为 $2n\pi$, 两散射波叠加后互相加强。因此，在反射方向上两晶面的散射线互相加强的条件为

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2.22}$$

式 (2.22) 就是著名的布拉格方程 (公式)。式中，d 为晶面间距，θ 为入射线 (或反射线) 与晶面的夹角 (布拉格角)，n 为整数 (反射的级)，λ 为辐射线波长。入射线与衍射线之间的夹角为 2θ。

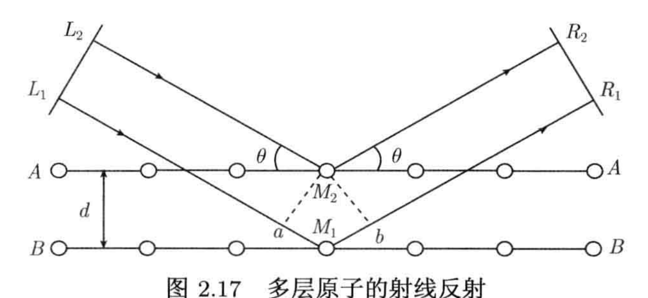


图 2.17　多层原子的射线反射

将衍射看成反射是布拉格方程的基础，但反射仅是为了简化描述衍射的方式。射线的晶面反射与可见光的镜面反射有所不同，镜面可以任意角度反射可见光，但射线只有在满足布拉格方程的 θ 角时才能发生反射，因此这种反射也称选择反射。

布拉格方程在解决衍射方向时是极其简单而明确的。波长为 λ 的射线，以 θ 角投射到晶面间距为 d 的晶面系列时，有可能在晶面的反射方向上产生反射 (衍射) 线，其条件为相邻晶面反射线的光程差为波长的整数倍。

推导布拉格方程时，默认的假设包括: ①原子不作热振动，并按理想的有序空间方式排列; ②原子中的电子都集中在原子核中心，简化为一个几何点; ③晶体中包含无穷多个晶面，即晶体尺寸为无限大; ④入射射线严格平行，且为严格的单一波长。还要注意，布拉格方程只是获得射线衍射的必要条件，而并非是充分条件，在后面将会涉及这些问题。

2.6　多晶体的衍射强度

2.6.1　X 射线和中子衍射强度公式

核散射强度 $I_{核}$ 为

$$I_{核} = CM_{\mathrm{T}}[(\gamma e^2)/(2mc^2)]^2|F_{核}|^2 \tag{2.23}$$

磁散射强度 $I_{磁}$ 为

$$I_{磁} = CM_{\mathrm{T}}A(\theta_{\mathrm{B}})[(\gamma e^2)/(2mc^2)]^2\langle 1-(t\cdot M)^2\rangle|F_{磁}|^2 \tag{2.24}$$

式中，C 为仪器常数；M_{T} 为多种性因子 (对于多晶)；$A(\theta_{\mathrm{B}})$ 为角因子, $1/(\sin\theta\sin2\theta)$；$[(\gamma e^2)/(2mc^2)]=0.27$，中子–电子耦合；$\langle 1-(t\cdot M)^2\rangle$ 为取向因子；$F_{磁}$ 为磁结构因子；m 为磁矩。

X 射线衍射强度公式为

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{X}} =& I_0\frac{\lambda^3}{32\pi R}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\right)^2\frac{V}{V_{\mathrm{c}}^2}M_{\mathrm{T}}\left|F_{\mathrm{X}}\right|^2L_{\mathrm{P}} \\ =& C_{\mathrm{X}}\frac{V}{V_{\mathrm{c}}^2}M_{\mathrm{T}}\left|F_{\mathrm{X}}\right|^2L_{\mathrm{P}} \end{aligned} \tag{2.25}$$

式中，L_{P} 为角因子，$I_0\dfrac{\lambda^3}{32\pi R}\left(\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\right)^2$ 为常数，等于 C_{X}。

2.6.2　三种结构因子的比较和其中原子位置参数

有关的结构因子如下：

(1) X 射线散射的结构因子

$$F_{\mathrm{X}hkl} = \sum f_{\mathrm{X}}\exp[2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)] \tag{2.26}$$

(2) 中子核散射结构因子

$$F_{中子核hkl} = \sum b\exp[2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)] \tag{2.27}$$

(3) 中子磁散射结构因子

$$F_{中子磁hkl} = \sum \mu f_{磁}\exp[2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)] \tag{2.28}$$

式中，f_{X}、b、μ、$f_{磁}$ 分别称为 X 射线散射因子、中子原子散射长度、磁化率和中子磁散射形状因子。

因此磁性材料的中子衍射强度为核衍射和磁衍射之和，即

$$\begin{aligned} I_{\text{中子}} &= I_{\text{核}} + I_{\text{磁}} \\ &= CM_{\text{T}}\left(\frac{\gamma e^2}{2mc^2}\right)^2 |F_{\text{核}}|^2 + CM_{\text{T}}A(\theta_{\text{B}})\left(\frac{\gamma e^2}{2mc^2}\right)^2 \langle 1-(t\cdot M)^2\rangle |F_{\text{磁}}|^2 \end{aligned} \tag{2.29}$$

把位置参数的指数形式改写为三角函数形式，即

$$\exp[2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)] = \cos[2\pi(hx+ky+lz)] + \mathrm{i}\sin[2\pi(hx+ky+lz)] \tag{2.30}$$

1. 简单点阵

晶胞中原子数 $n=1$，坐标为 (000)，无论 hkl 为任何值时，其位置参数都等于 1，说明这种简单点阵的结构因子中的位置参数与 hkl 无关，不存在消光现象。

2. 体心点阵

晶胞中原子数 $n=2$，坐标为 (000) 及 (1/2,1/2,1/2)。当 $h+k+l$ 为偶数时，两个位置参数之和等于 2，$|F|^2=4f_{\text{a}}^2$；当 $h+k+l$ 为奇数时，位置参数 =1−1=0。这说明在体心点阵中，只有晶面指数之和为偶数时才会出现衍射，因此仅发生 (110)、(200)、(211)、(220)、(310)、$\cdots$ 的晶面衍射；晶面指数之和为奇数时则消光。

3. 面心点阵

晶胞中原子数 $n=4$，坐标为 (000)、(1/2,1/2,0)、(0,1/2,1/2) 及 (1/2,0,1/2)。当 hkl 全为奇数或全为偶数时，位置参数 =1+1+1+1=4, $|F|^2=16f_{\text{a}}$; 当 hkl 为奇偶混合时，位置参数 =(1−1+1−1)=0。这说明面心点阵只有晶面指数为全奇数或全偶数时才会出现衍射现象，仅发生 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、$\cdots$ 的晶面衍射；晶面指数为奇偶混合时则消光。

综上所述，简单点阵没有点阵消光现象；而带心点阵，每个晶胞中原子数 $n>1$，使得某些晶面如 (100) 面的相邻原子面之间插入了一个排列有结点的平面，它会引起散射波的相消干涉而造成消光。上述消光为点阵系统消光。

必须指出，产生衍射的充要条件是：①该晶面必须满足布拉格衍射条件，即 $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=\lambda$；②该晶面的结构因子 $F_{hkl}\neq 0$, 即不消光。

参 考 文 献

程国峰, 杨传铮, 黄月鸿. 2010. 纳米材料 X 射线分析. 北京：化学工业出版社.
姜传海, 杨传铮. 2012. 中子衍射技术及其应用. 北京：科学出版社.
姜传海, 杨传铮. 2010. 材料射线衍射散射分析. 北京：高等教育出版社.

第 3 章　宏观内应力衍射测定的一般原理和方法

3.1　应力衍射测定概述

3.1.1　应力衍射测量的出发点

基本思想绘略图如图 3.1 所示。这里假定多晶样品受到平行于表面的压应力。由于应力的存在，微晶中 (hkl) 晶面的面间距的变化与微晶在试样中的取向有关，所以用射线衍射方法测量弹性点阵应变方向关系是可能的。由布拉格定律

$$\lambda = 2d^{hkl}\sin\theta^{hkl} \tag{3.1}$$

则可计算 (hkl) 晶面的弹性应变，即

$$\varepsilon^{hkl} = (d^{hkl} - d_0^{hkl})/d_0^{hkl} \tag{3.2}$$

式中，d_0^{hkl} 是无应力状态 (hkl) 晶面的晶面间距，应变测量的方向为测量晶面的法线 (衍射矢量) 方向。可见人们是通过应变的测量来测定应力的。

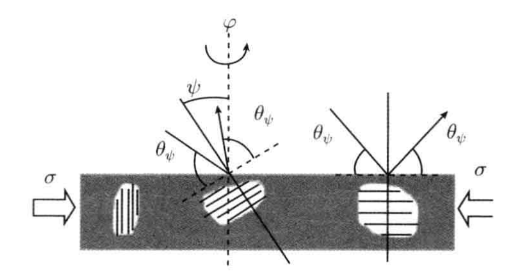


图 3.1　应力对晶面间距的影响

3.1.2　衍射应力分析的参考坐标系

图 3.2 给出样品坐标系和实验室坐标系间的定义和关系。

(1) 样品参考坐标系 (S)。S_3 轴是垂直于试样表面的取向，S_1 和 S_2 轴躺在试样表面的平面内。如果表面的晶面存在择尤取向，即轧制样品情况，S_1 方向沿轧制方向取向。特殊样品的参考坐标系是应力的参考 (应力张量) 坐标系 (P)。在这种参考坐标系情况下，张量 σ_{11}、σ_{22}、σ_{33} 不为零。

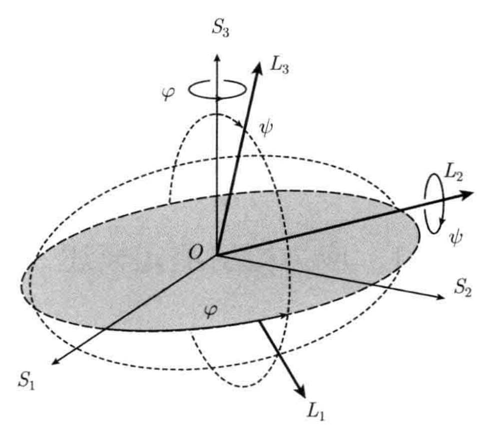


图 3.2　样品坐标系和实验室坐标系间的定义和关系

(2) 实验室参考坐标系 (L)。这种坐标如此选择，L_3 与衍射矢量一致，对于 $\varphi=\psi$=0，实验室坐标系与样品参考坐标系一致。

(3) 晶体参考坐标系 (C)。对于正交的晶系参考轴选择，与晶体点阵的 a、b、c 轴一致。

应变测量的方向 (衍射矢量的方向) 一般由 φ 和 ψ 决定，ψ 是衍射矢量相对于试样表面法线的倾角，φ 表示试样绕试样表面法线的转动，如图 3.2 所示.

3.1.3　一般情况下 $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 的表达式

图 3.2 中 L_3 方向上的应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} =&\frac{d_{\varphi\psi}-d_{\varphi\psi,0}}{d_{\varphi\psi,0}} = \varepsilon_{11}\cos^2\varphi\sin^2\psi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi\sin^2\psi + \varepsilon_{33}\cos^2\psi \\ &+ \varepsilon_{12}\sin(2\varphi)\sin^2\psi + \varepsilon_{13}\cos\varphi\sin(2\psi) + \varepsilon_{23}\sin\varphi\sin(2\psi)\end{aligned} \tag{3.3}$$

对于弹性各向同性试样，把各应变张量分量与应力张量分量关系代入，得与其对应的应力 $\sigma_{\varphi\psi}$ 的表达式

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} =&\frac{1}{2}S_2\sin^2\psi\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi\right) \\ &+ \frac{1}{2}S_2\left(\sigma_{13}\cos\varphi\sin 2\psi + \sigma_{23}\sin\varphi\sin 2\psi + \sigma_{33}\cos^2\psi\right) \\ &+ S_1(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})\end{aligned} \tag{3.4}$$

式中

$$S_1 = -\frac{\nu}{E},\quad \frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E} \tag{3.5}$$

并应用了下面的关系式

$$\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}(\sin^2\psi + \cos^2\psi)$$

$$\frac{1+\nu}{E}[\sigma_{33}(\sin^2\psi+\cos^2\psi)-\sigma_{33}\sin^2\psi]=\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}\cos^2\psi$$

故得

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi}=&\frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi+\sigma_{12}\sin 2\varphi+\sigma_{22}\sin^2\varphi-\sigma_{33}\right)\sin^2\psi\\&+\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}-\frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})\\&+\frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{13}\cos\varphi+\sigma_{23}\sin\varphi\right)\cdot\sin 2\psi\end{aligned}\tag{3.6}$$

3.2 应变的测量原理和衍射几何

3.2.1 一般的 X 射线衍射

一般衍射几何用确定的入射角 α 和/或出射角 β 控制 X 射线的穿透深度，使用仪器的旋转仅是为了把$\{hkl\}$晶面带到衍射位置，即准直$\{hkl\}$晶面的法线平行于衍射矢量 (实验室系统 L 的 L_3 轴)。

为了描述衍射几何，定义不同的角度是必要的，角度 φ 和 ψ、仪器的旋转角 ϕ、ω 和 χ 都必须加以区别。各角度的含义如下所示。

(1) 2θ 为衍射角，放置探测器的位置。在下文，角度 θ 严格地用作布拉格角 (衍射角的一半，即入射束和处于衍射条件的晶面间的夹角，不是入射束与试样表面间的夹角)。

(2) ϕ 为绕试样台平面法线的旋转角。一般来讲，试样安装在品样台上，使 ϕ 轴和 φ 轴平行，两旋转角以不变的偏移简单联系。

(3) ω 为样品绕垂直于衍射面的轴旋转角，即平行于 2θ 轴，垂直于 χ，对于对称衍射条件，$\chi=\theta$；对于 $\chi=0$，$\alpha=\omega$。

(4) χ 为试样绕用衍射面与样品表面 (试样台平面) 交线定义的轴的旋转角，即垂直于 ω 轴和 2θ 轴。

(5) 如果角度 ω 和 χ 不分别与 θ 和 ψ 相混淆，那么就不会混淆 (注意，$2\theta/\theta$ 扫描项需要用 $2\theta/\omega$ 扫描项代替)。

用设置仪器角度 2θ、ϕ、ω 和 χ 能选择试样系统 S 具有特殊取向的衍射面$\{hkl\}$，用 ω 或 χ(或两者结合) 来设置 ψ 角，就可能导致应力测量中 ω 模式和 χ 模式间的差别 (在这两种情况下，越过固定 ψ 角的衍射峰扫描是用的 $2\theta/\omega$ 扫描进行的)。

取平行于双轴 (二维) 应力平面作测试面，图 3.3 描述了平面应变测量时的坐标选择和坐标轴的关系，其试样坐标系是 S_3 垂直于试样表面，S_1 和 S_2 在试样平面内；实验坐标系是 $\boldsymbol{L}_3$ 为衍射矢量 (衍射面的法线) 方向。ψ 是衍射矢量 $\boldsymbol{L}_3$ 与试样表面法线 $\boldsymbol{S}_3$ 间的夹角，改变 ψ 角有两种方法。

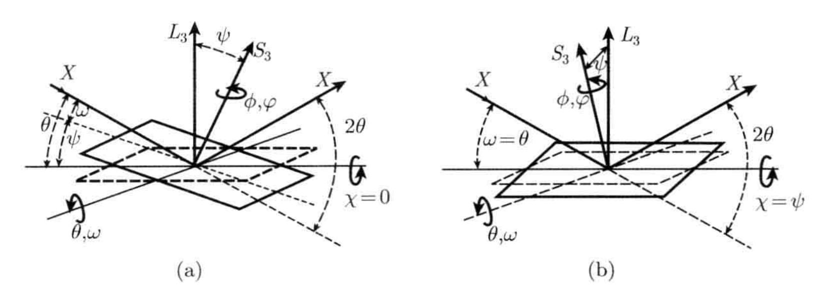


图 3.3　描述衍射几何所需各种角度的定义

(a) 用 ω 模式改变 ψ 角 (显示 $\psi<0$)；(b) 用 χ 模式改变 ψ 角。L_3 为衍射矢量，$\boldsymbol{S}_3$ 为表面法线

1.ω 模式，$\chi=0$ (图 3.3(a))

改变 ω(固定 $\theta=\theta^{hkl}$，参考方程 (3.1))，提供按照 $\psi=\omega-\theta$ 样品表面法线测量$\{hkl\}$面的倾角 ψ(相反，$\psi=\theta-\omega$ 也能在文献中找到)。值得注意的是，如果极角 φ 和 ψ 被定义为样品坐标系中特殊测量方向，则 ψ 总是正的。因为 $\chi=0$，入射角 α 直接由 ω 角给出，出射角是 $\beta=2\theta-\omega=\theta-\psi$。

把 $\alpha=\theta+\psi$ 和 $\beta=\theta-\psi$ 代入 1/e 穿透深度定义式

$$\tau=\frac{\sin\alpha\sin\beta}{\mu(\sin\alpha+\sin\beta)} \tag{3.7}$$

就能获得与 θ 和 ψ 两角度相关的穿透深度，即

$$\tau_\omega=\frac{\sin^2\theta-\sin^2\psi}{2\mu\ \sin\theta\ \cos\psi}\quad(\psi=\omega-\theta) \tag{3.8}$$

2.χ 模式 (ψ 模式)，$\omega=\theta$(图 3.3(b))

对于 χ 模式，χ 角与 ψ 相同 (因此经常称为 ψ 模式，又可称为侧倾法)。改变 χ(固定 $\theta=\theta^{hkl}$)，提供改变测量$\{hkl\}$面的倾角 ψ。真实的入射角 α(等于出射角 β) 由下式给出，即

$$\sin\alpha=\sin\beta=\sin\omega\cos\chi \tag{3.9}$$

从式 (3.7) 和式 (3.9)，与 θ 和 ψ 两角相关的穿透深度由下式获得

$$\tau_\chi=\frac{\sin\theta}{2\mu}\cos\psi\quad(\psi=\chi) \tag{3.10}$$

注意描述样品平面内测量方向，旋转角 ϕ 对 χ 模式和 ω 模式有 90° 的差。由于非理想的束光学和准直不良，测量峰位置 $2\theta^{hkl}$ 的误差对于 χ 模式和 ω 模式是不同的。实际上，用 ω 模式，非聚焦误差对于样品的正 ($\omega>\theta$) 和负 ($\omega<\theta$) 倾斜是不同的。

3. ω/χ 结合模式

为了使样品同时绕 ω 和 χ 两轴倾斜，各种角度的值是不明显的，但能用 S 系统中进入射线束、衍射束和衍射矢量的明确方向, 并采用适当的旋转矩阵来计算 S 系统中的测定方向 (φ,ψ)，则可由下式给出，即

$$\varphi = \phi + \arctan\left[\frac{-\sin\chi}{\tan(\omega-\theta)}\right] \tag{3.11}$$

和

$$\psi = \frac{\omega-\theta}{|\omega-\theta|}\arccos[\cos\chi\cos(\omega-\theta)] \tag{3.12}$$

入射角 α 由式 (3.9) 给出, 相对于样品表面衍射束的出射角 β 由下式给出，即

$$\sin\beta = \sin(2\theta-\omega)\cos\chi \tag{3.13}$$

用一般的 X 射线衍射，无论考虑哪一种模式，仪器的角度 ϕ、ω、χ 和 θ 之间的所有结合都是可能的，因为试样的取向和衍射角 θ 能独立的选择 (掠入射则相反，见 3.3.2 节)。然而，样品的参考位置 (也就是 ψ 轴取向的选择，ω 或 χ 模式和相当于样品几何学的方向 $\varphi=0$)，定义对于张量分量 $\langle\varepsilon_{i\,j}^{S}\rangle$ 和 $\langle\sigma_{i\,j}^{S}\rangle$ 参考坐标系。

3.2.2 掠入射 X 射线衍射

对于非常薄的表面–邻近层，试样性能的 X 射线测量 (如残余应力、微晶取向分布) 用小的入射角是可能的。掠入射 X 射线衍射 (grazing-incidence X-ray diffraction, GIXD) 方法用所谓面内 (in plane) 衍射几何，衍射矢量平行于样品表面。用小的入射角，有效的取样体积限制邻近样品表面相对小的体积，来自该体积的衍射强度较一般的 X 射线衍射方法高。对于向外全反射，入射角接近临界角 (十分之几度)，穿透深度仅几纳米量级，几度的入射角，穿透深度为几微米量级。例子如图 3.4 所示。

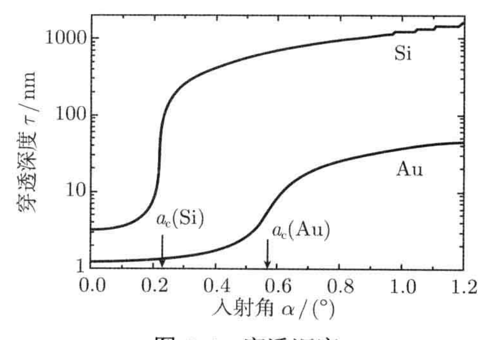


图 3.4 穿透深度

τ(1/e 定义)，CuK_α 辐射，硅和金入射角 α，α_c 为临界角

应力分析 GIXD 方法在两种情况下有用。

(1) 当应力方向必须对非常薄的薄膜进行 (其衬底峰发生重叠)，限制有效穿透深度定义小的值。

(2) 用改变入射角 α 或改变波长，从衍射测量不同有效穿透深度来测定应力梯度。如果入射角 α 不太接近全反射的临界角，与出射角 β 相比较是小的 (在 ω 模式的情况下，对于 θ 不在 0° 或 90°)，有效穿透深度用 $\tau = \sin\alpha/\mu$ 近似 (参考式 (3.11))。在邻近临界角的情况下，式 (3.11) 不再适用，τ 更强烈地随 α 而变化 (图 3.4)。注意：在改变入射角 α 时，X 射线穿透深度也变化，ψ 近乎保持常数 (式 (3.17))。

GIXD 应力测量的任务是，限制在小的和固定穿透深度 τ 下以不同的 ψ 角测量应变 $\varepsilon_{\phi,\psi}^{hkl}$，由于必须用仪器的 ω 角设定固定的入射角 α，不能用来改变 ψ 角，所以与一般的 XRD 相比，就损失了一个自由度，与特殊的衍射几何相关。这限制了能达到的 ψ 范围。在有织构薄膜的情况下，有利的角度不可能覆盖发生试样衍射峰的 ψ 范围。为了旋转 φ 角，不能限制因掠入射存在的条件。

1. 改变 ψ 的方法

在 GIXD 中，原理上实现改变 ψ 角的三种方法是可能的。其中两种情况如图 3.5 所示。

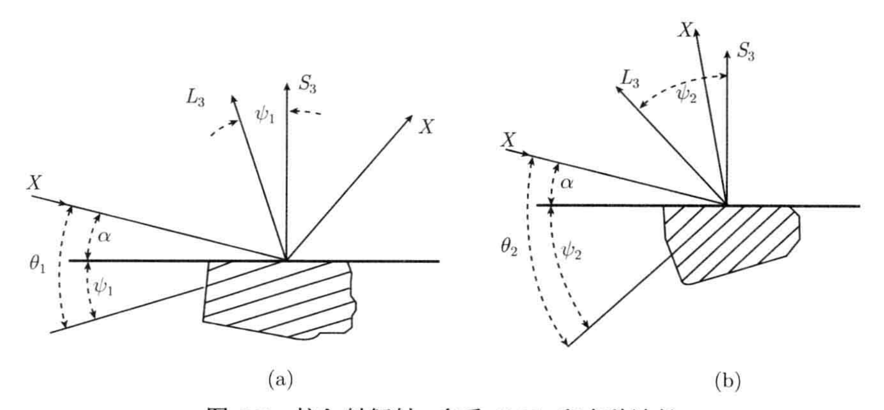


图 3.5 掠入射衍射，多重 (hkl) 和多种波长

显示在不同布拉格角 θ^{hkl} 测量时，$\psi = |\theta^{hkl} - \alpha|$ 的变化，θ_1 和 θ_2，或用两个不同的 hkl，或两种不同的波长

(1) 多重 χ。对于一族$\{hkl\}$平面，用一般的 χ 模式以相同的方式在不同的 χ 角进行测量，也就是说，用 χ 角来改变 ψ 角的方法。另外，用 $\omega(=\alpha$，在 $\chi = 0)$ 来选择入射角 α。因此，这种方法是 χ 模式和 ω 模式的结合 (因为非对称的设置，$\omega \neq \theta$，$\psi \neq \chi$)。为了保持 α 角为常数，对于 $\chi \neq 0$，ω 角必须按照式 (3.9) 调

节，注意，为了保持 φ 固定 (为了测量非旋转对称应力状态) 仪器的 ϕ 角也必须适当改变。多重 χGIXD 已用于 Si(100) 上 ZrN 薄膜和钢上的 TiN 薄膜 (Thin Solid Film, 2002, 418: 73~78)。

(2) 多重$\{hkl\}$。在测量过程中 (在 $\chi=0$ 时，$\alpha=\omega$) 固定入射角，用 2θ 扫描 (图 3.5) 记录几个 hkl 衍射线。设定的$\{hkl\}$平面倾角 ψ 由下式给出，即

$$\psi=\theta^{hkl}-\alpha \tag{3.14}$$

式中，θ^{hkl} 是布拉格角，对于小和不变的 α，反射束在样品中的路径比进入束的路径相对较小。因此，对于不同的 $2\theta^{hkl}$ 值，即对不同$\{hkl\}$衍射面，穿透深度近乎保持常数。相反，对于一般的 X 射线衍射，ψ 和 θ 都是独立选择。用 GIXD, 对于给定的 α 角，角度 ψ 和 θ^{hkl} 间的关系为式 (3.17)，这限制了可能的测量结合 (仅保留一个自由度)。多重 GIXD 方法已用于钢上的 TiN 和 WC 上的 TiN 覆盖物。

(3) 多重波长法。用不同的波长对一族$\{hkl\}$测量, 即不同的布拉格角 θ^{hkl}，相应于不同的 ψ(式 (3.17) 和图 3.5)。对不同的波长，入射角 α 必须调整，并以波长穿透深度为常数 (与吸收系数 μ 有关)。用这种方法获得的点阵应变 $\sim\sin^2\psi$ 作图与一般的 $\sin^2\psi$ 法相同。多重波长已用于测定 Si 上的 Al 膜中的残余应变。

2. 散射矢量法

一种特殊的方法致力于应力深度轮廓 $\langle\sigma_{ij}^{S}(\tau)\rangle$ 的测量，所谓散射矢量法 (Phys. Statas Solidi, 1997 A159: 283~296) 就是用一个角度 η 绕衍射矢量旋转试样 (图 3.2 中 L_3 轴)。相对于试样的测量方向用角度 φ 和 ψ 定义，且保持不变，同时用仪器角度 ϕ、ω 和 χ 的适当变化来改变 η 角是可能的。因此，散射矢量法由 ω 法和 χ 法结合组成。改变入射角和出射角，即 α 和 β(如果 $\psi>0$)，允许对不同深度 τ(式 (3.11))，随 η 变化的衍射测量。1/e 穿透深度 τ 的一般公式可由下式给出，即

$$\tau=\frac{\sin^2\theta-\sin^2\psi+\cos^2\theta\sin^2\psi\sin^2\eta}{2\mu\sin\theta\cos\psi} \tag{3.15}$$

对于 $\psi\leqslant\theta^{hkl}$，包括 η 从 $0°\sim90°$ 扫描所涵盖的 τ 范围被 ω 模式和 χ 模式的穿透深度值所限制：$\tau(\eta=0°)=\tau_\omega$(式 (3.12)) 和 $\tau(\eta=90°)=\tau_\chi$(式 (3.14))；对于 $\psi>\theta^{hkl}$，η 从 $\eta_{\min}$ 到 $90°$ 是可能的，这里 $\eta_{\min}$ 由式 (3.14) 对应于 $0°$ 入射角 τ=0 给出。

用固定 (φ,ψ) 扫描 η 进行深度轮廓测定，在不同的 (φ,ψ) 下重复深度轮廓测定产生一组 $d_{\varphi\psi}^{hkl}(\tau(\eta)$ 轮廓)，从上面单个分量能用第 5 章中一种应力分析方法推得宏观应力张量的分量 $\sigma_{ij}(\tau)$。用扫描散射矢量方法计算应力深度轮廓的实际例子见文献 (Mater. Sci. Eng. 2000, A284: 264~267)

3. 深度轮廓描绘

原理上讲，上面所描述的 GIXD 方法都用于沿 $z=S_3$(垂直于样品表面) 方向应力轮廓的测定。应力张量的有关分量 $\sigma_{ij}(\tau)$ 必须在相关 X 射线穿透深度 τ 内测定。这要求在作为穿透深度 τ 函数的不同 ψ(和 φ) 角作 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 测定。从测量获得的轮廓 $\sigma_{ij}(\tau)$ 对应于式 (3.16) 中轮廓 $\sigma_{ij}(z)$。

$$\sigma_{ij}(z)=\frac{\int_0^t \sigma_{ij}(z)\exp(-z/\tau)\mathrm{d}z}{\int_0^t \exp(-z/\tau)\mathrm{d}\tau} \tag{3.16}$$

式中，t 是样品的厚度。对于式 (3.16) 转换的不同手续，即从 $\sigma_{ij}(z)$ 计算 $\sigma_{ij}(\tau)$，文献中报道，如用反 Laplace 变换 (J. Appl. Crys., 2000, 32: 770~778; 779~ 787)。

3.3 宏观应力测定的基本方法

应力测量方法属于精度要求很高的测试技术。测量方式、试样要求以及测量参数选择等，都会对测量结果造成较大影响。

3.3.1 宏观内应力测量的同倾法

根据 ψ 平面与测角仪 2θ 扫描平面的几何关系，可分为同倾法与侧倾法两种测量方式，即 ω 模式和 χ 模式。在条件许可的情况下，建议采用侧倾法。

同倾法的衍射几何特点是 ψ 平面与测角仪 2θ 扫描平面重合，因 ω 轴与 θ 轴平行，所以同倾法就是 ω 模式。最常用的有固定 ψ 角法和改变 ψ 角法。

1. 固定 ψ 角法 —— 0°-45° 法

此方法的要点是，在每次扫描过程中衍射面法线固定在特定 ψ 角方向上，即保持 ψ 不变，故称为固定 ψ 角法。测量时 X 射线管与探测器等速相向 (或相反) 而行，接收每个反射 X 射线时，相当于固定晶面法线的入射角与反射角相等。图 3.6 给出 ψ 角分别固定在 0° 和 45° 的情况。同倾固定 ψ 法同样适合于 θ/θ 衍射仪和应力仪，其 ψ 角设置要受到下列条件限制。

$$\psi+\eta<90^\circ \longrightarrow \psi<\theta \tag{3.17}$$

式中，η 为入射线 (衍射线) 与衍射面法线的夹角。

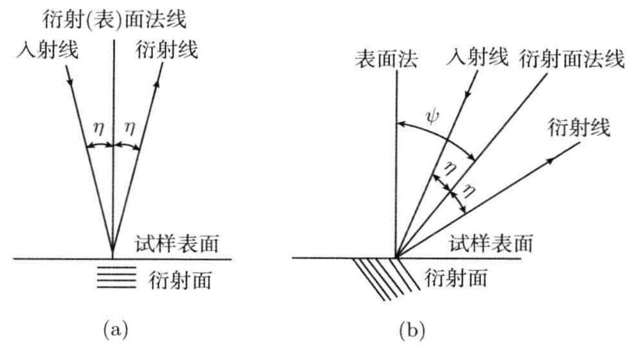


图 3.6 固定 ψ 法的衍射几何

(a) $\phi = 0°$；(b) $\phi = 45°$

2. 改变 ψ 角法 —— $\sin^2\psi$ 法

从式 (3.4) 和式 (3.6) 可知，在一些条件确定之后，测定应力的问题就是求 $\varepsilon_{\varphi\,\psi} \sim \sin^2\psi$ 直线的斜率 M 和截距 I 的问题。通过选择一系列衍射晶面法线与试样表面法线之间夹角 ψ 进行应力测量工作, 即多选几个 ψ(一般不少于 4 个) 值进行测量，然后用 Origin 程序作线性拟合，求得直线的斜率和截距，从而计算应力值，这种方法称为 $\sin^2\psi$ 法。

3.3.2 宏观内应力测量的侧倾法

侧倾法与同倾法不同，其衍射几何特点是 ψ 平面与测角仪 2θ 扫描平面垂直，即 χ 模式，如图 3.7 所示。由于 2θ 扫描平面不再占据 ψ 角转动空间，二者互不影响，ψ 角的设置不受任何限制。

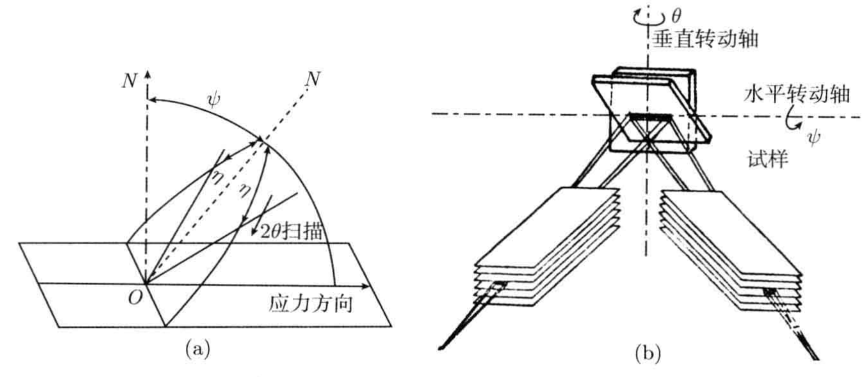


图 3.7 侧倾法测应力的衍射几何

(a)X 射线应力仪；(b) 普通水平扫描衍射仪

1. 有倾角的侧倾法

前述的同倾法的特点是入射线 BO 和探测器扫描平面与试样表面法线 On、衍射面法线 OC 及应力测定方向 Ox 所组成的平面重合，如图 3.8(a) 所示。

侧倾法分为有侧倾角的侧倾法和无侧倾角的侧倾法，下面分别对其进行简单介绍[19]。

有侧倾角的侧倾法中的入射线 BO 对 nOx 平面有一个负 η 的倾角，衍射面的法线 OC 也落在 nOx 平面上，即 $LMPQ$ 平面和 nOx 平面相交，如图 3.8(b) 所示。

因为有倾角的侧倾法中的试样表面法线与衍射面的法线都落在同一平面 nOx 上，如图 3.8(b) 所示，待测应力的方向和应变方向 (衍射面的法线方向) 也落在同一平面上，所以此法计算应力公式与常规法中的衍射仪法相同，也是 ψ 与 η 无关。$\eta=90^\circ-\theta$ 在常规法中试样表面法线和衍射面法线所组成的平面 nOx 上，即在扫描平面上，如图 3.8(b) 所示。虽然有这种区别，但计算应力公式与 η 无关。

2. 无倾角的侧倾法

对于无倾角的侧倾法，其入射线 BO 处在 nOx 平面上，因而衍射面的法线 OC 不落在 nOx 平面上，而落在与 nOx 平面垂直的 $LMPQ$ 平面上，它们之间成 η 角，如图 3.8(c) 所示。

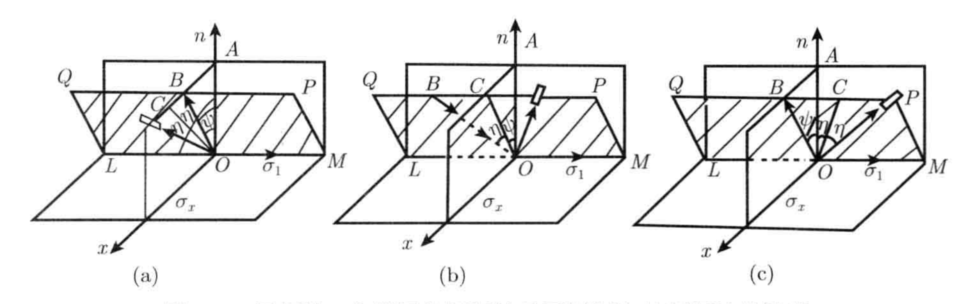


图 3.8　同倾法、有侧倾角侧倾法及无侧倾角的侧倾法的比较

BO 为入射线，OC 为衍射面的法线；nOx 为铅垂面，并垂直于 ψ 旋转轴；$LMOQ$ 面是垂直于 nOx 的铅垂面

为了更清楚地描述无倾角的侧倾法的几何关系，将其表示在图 3.9 中。$OHFG$ 是试样表面，$OGKB$ 是探测器扫描平面，入射线 BO、衍射晶面的法线 On 和衍射线 OC 都在此平面上。$ABDO$ 面是试样表面法线 Oz、入射线 BO 和待测应力法线 OH 共存的面。α 为试样表面法线和入射线之间的夹角，ψ 为试样表面法线衍射面法线 On 之间的夹角，ψ 和 α 不在同一平面上，OE 是 ON(衍射面法线) 在试样表面 $OHFG$ 上的投影。

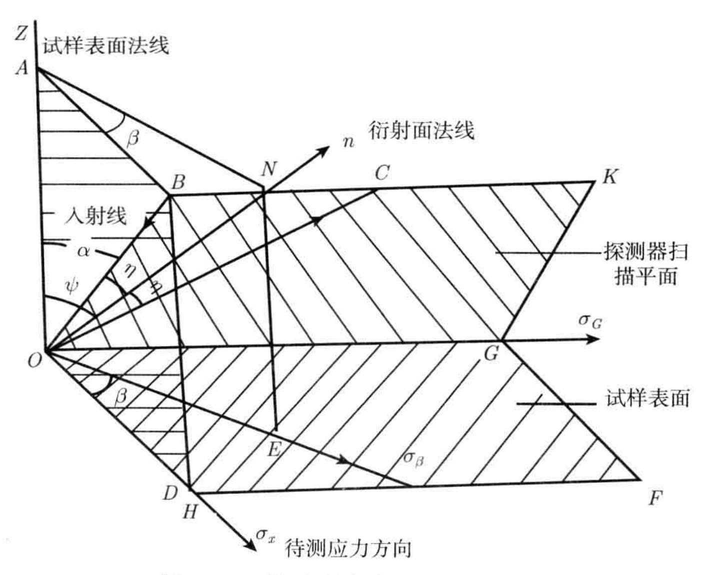


图 3.9 无倾角的侧倾法的几何关系

取 ABN 面平行于试样表面，在直角 $\triangle OAB$ 中 ($\angle OAB = 90°$)，$OA = OB\cos\alpha$，$AB = OB\sin\alpha$; 在直角 $\triangle OBN$ 中 ($\angle OBN = 90°$), $BN = OBP\tan\eta$, $ON = OB\sec\eta$; 在直角 $\triangle OAN$ 中 ($\angle OAN = 90°$)

$$\cos\alpha = \frac{OA}{ON} = \cos\alpha\cos\eta \tag{3.18}$$

在直角 $\triangle ABN$ 中 ($\angle ABN = 90°$)

$$\tan\beta = \frac{BN}{AB} = \frac{\tan\eta}{\sin\alpha} \tag{3.19}$$

由式 (3.18) 和式 (3.19) 换算得

$$\begin{aligned}
\cos^2\beta &= \frac{\sin^2\alpha\ \cos^2\eta}{1-\cos^2\alpha\ \cos^2\eta} \\
\sin^2\beta &= \frac{\tan^2\eta\ \cos^2\eta}{1-\cos^2\alpha\ \cos^2\eta} \\
\sin^2\psi &= 1-\cos^2\alpha\ \cos^2\eta \\
\sin\beta\cos\beta &= \frac{\sin\alpha\ \tan\eta\ \cos^2\eta}{1-\cos^2\alpha\ \cos^2\eta}
\end{aligned} \tag{3.20}$$

在通常情况下，侧倾法选择为 ψ 扫描方式, 即不同 ψ 法或 $\sin^2\psi$ 法。

侧倾法主要具备以下优点：①由于扫描平面与 ψ 角转动平面垂直，在各个 ψ 角衍射线经过的试样路程近乎相等，因此不必考虑吸收因子对不同 ψ 角衍射线强

度的影响；②由于 ψ 角与 2θ 扫描角互不限制，因而增大了这两个角度的应用范围；③由于几何对称性好，可有效地减小散焦的影响，改善衍射谱线的对称性，从而提高应力测量精度。

3.3.3　φ 旋转和 ψ 旋转的实质

在应变的实验测量中的原理和方法中都反复提到 φ 旋转和 ψ 旋转，特别是 ψ 旋转十分重要，这种 φ 旋转和 ψ 旋转的物理意义是什么？实质是什么？需要进一步探讨。图 3.10 给出同倾斜法 (ω 模式) 和侧倾法 ($\chi(\varphi = 0)$ 模式) 中的试样坐标系 $S_1S_2S_3$ 和实验坐标系 $L_1L_2L_3$ 间的关系。

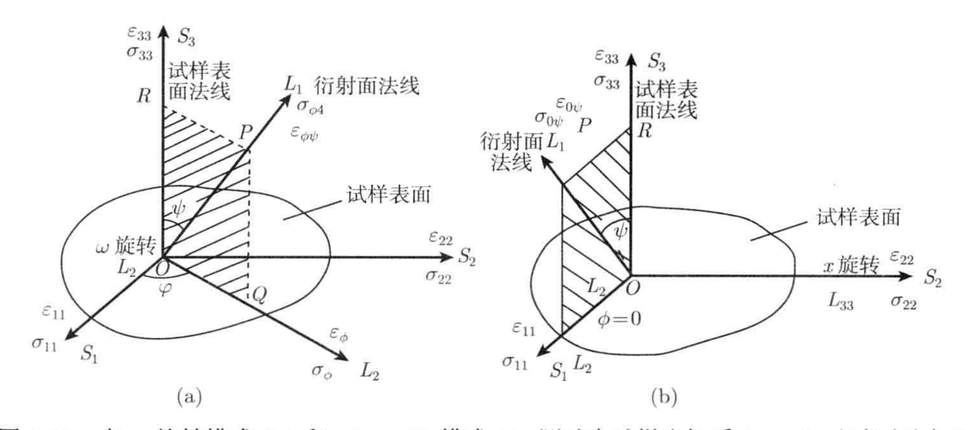


图 3.10　在 ω 旋转模式 (a) 和 $\chi(\varphi = 0)$ 模式 (b) 测试中试样坐标系 $S_1S_2S_3$ 和实验坐标系 $L_1L_2L_3$ 的关系

从普通多晶衍射仪的对称反射衍射几何知道，参与衍射的晶面平行于试样表面。那么无论是在 ω 模式 (同倾法) 中还是在 χ 模式 (侧倾法) 中，如果 ψ =0，则参与衍射的晶面都平行于试样表面。在 ω 模式中，改变 ψ 角，就是绕 ω 旋转沿 S_2 轴改变参与衍射面与试样表面的夹角，也就是与试样表面成 ψ 角的那些晶面参与衍射。改变 φ 角就是改变倾斜方向；在 χ 模式中，当 φ =0 时，S_1 轴和 L_2 轴重合，同样绕 χ 轴旋转沿 S_1 轴改变 ψ 角，就是沿 S_1 轴倾斜改变参与衍射晶面与试样表面的夹角。如果绕试样表面法线旋转改变 φ，就是改变衍射晶面在试样中的倾斜方位。因此，这种 ψ 旋转和 ω 旋转就相当于样品织构测量中的 α 旋转和 β 旋转，表征织构的极图测定是测量选定 (hkl) 晶面在试样的三维空间中衍射强度和分布概率，而在应变测量中的 ψ 旋转和 φ 旋转是为了测量选定 (hkl) 晶面在试样的三维空间中给定方位上该晶面间距或晶面间距的变化。因此，多晶织构极图测量反射法附件是进行宏观残余应力测定的有力工具或附件，并且既能作同倾法测量，也能作侧倾法测量。但应注意的是，$\alpha = 0°$ 对应于 $\psi = 90°$。

3.4 单轴应力的测定原理和方法

材料在单向张 (压) 应力作用后，经常存在单轴应力。在实际测试中可有两种取样方式。

(1) 垂直于单轴应力方向取样，即试样表面垂直于应力 σ_{33} 方向。用平行于试样表面的晶面为衍射面，$\psi=0$，并设 $\varphi=0$，根据式 (3.4) 则有

$$\varepsilon_{\varphi,\psi}=\varepsilon_{33}=\frac{d_{hkl}-d_{hkl,0}}{d_{hkl,0}}=S_1\sigma_{33}=(1/E)\sigma_{33},\quad \sigma_{33}=E\varepsilon_{33} \tag{3.21}$$

(2) 平行于应力轴取样，图 3.11 给出平行于 S_3 轴方向的样品，其在 S_3 方向的应力 σ_{33}，同样用平行于试样表面的晶面为衍射面，$\psi=0$，并设 $\varphi=0$，则有

$$\varepsilon_{\varphi\psi}=\varepsilon_{22}=\varepsilon_{11}=\frac{d_{hkl}-d_{hkl,0}}{d_{hkl,0}} \tag{3.22}$$

$$\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=-\nu\varepsilon_{33} \tag{3.23}$$

$$\sigma_{33}=E\varepsilon_{33}=-\frac{E}{\nu}\varepsilon_{22} \tag{3.24}$$

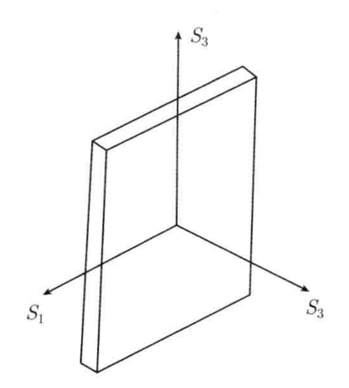


图 3.11 单轴应力测定的试样和取向

3.5 平面应力的测定

在平面 (二维) 应力的情况下，$\sigma_{33}=0$，σ_{13} 和 $\sigma_{23}=0$。由式 (3.6) 得

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=&\frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi+\sigma_{12}\sin 2\varphi+\sigma_{22}\sin^2\varphi\right)\ \sin^2\psi\\&-\frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right)\end{aligned} \tag{3.25}$$

二维主应力状态

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi\right)\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right) \tag{3.26}$$

下面介绍二维应力测定的具体方法。

3.5.1　0°-45° 法

对于主应力状态，当 $\psi = 0^\circ$ 和 45° 时，式 (3.26) 变为

$$\varepsilon_{\varphi,0}^{hkl} = \frac{d_{\varphi,0}^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} = -\frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right) \tag{3.27a}$$

$$\varepsilon_{\varphi,45}^{hkl} = \frac{d_{\varphi,45}^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} = \frac{1+\nu}{2E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi\right) - \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right) \tag{3.27b}$$

因 φ 已知，联立求得 σ_{11} 和 σ_{22}。

3.5.2　$\sin^2\psi$ 法

在已知 φ 的情况下，改变 ψ 角，至少要求 4 个点。然后将 $\varepsilon_{\varphi\,\psi} \sim \sin^2\psi$ 作图，其斜率 M 为

$$M = \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi\right) \tag{3.28a}$$

截距 I 为

$$I = \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right) \tag{3.28b}$$

因 φ 已知，联立求得 σ_{11} 和 σ_{22}。令

$$\sigma_\varphi = \sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi \tag{3.28c}$$

令 $\varepsilon_{\varphi\psi} = 0$，则有

$$\frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi\right) = \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right) \tag{3.29}$$

因 φ 已知，σ_{11} 和 σ_{22} 已求得，便可求得泊松比 ν。

在张应力的情况下, 设 $\varphi = 0$, 则 $\sigma_{11} = \sigma, \sigma_{22} = 0$, 有

$$\varepsilon_{0,\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma\cdot\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}\sigma \tag{3.30}$$

当 $\varepsilon_{0\psi} = 0$ 时，有

$$\sin^2\psi = \frac{\nu}{1+\nu}$$

$$\frac{\partial}{\partial\sigma}\left(\frac{\partial\varepsilon_{\varphi,\psi}}{\partial\sin^2\psi}\right) = \frac{1+\nu}{E} \tag{3.31}$$

于是联立式 (3.31) 可求得弹性常数 E 和 ν。

在一些专业文献和一些实际测量中，常把式 (3.24) 和式 (3.25) 写成

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=\frac{1+\nu}{E}\sigma_{\varphi}\sin^2\psi-\frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}) \tag{3.32}$$

式中

$$\sigma_{\varphi}=\sigma_{11}\cos^2\varphi+\sigma_{22}\sin^2\varphi \quad (\text{二维主应力状态}) \tag{3.33a}$$

$$\sigma_{\varphi}=\sigma_{11}\cos^2\varphi+\sigma_{12}\sin(2\varphi)+\sigma_{22}\sin^2\psi \quad (\text{一般二维应力状态}) \tag{3.33b}$$

那么上述的 0°-45° 法测定和 $\sin^2\psi$ 法的测定就更为简单些。

3.6　三维应力的测定

3.6.1　三维应力状态下应力分量和 $\varepsilon_{\varphi\psi}$~$\sin^2\psi$ 图

前面讨论的平面应力状态是在试样被测定的区域满足：①平面应力状态，即试样表面的法线方向应力 σ_{33}=0；②深度方向没有应力梯度；③均匀各向同性材料也没有织构存在等，因此，$\varepsilon_{\varphi\psi}\sim\sin^2\psi$ 为直线关系。

然而，在更多的情况下并不满足上述情况。例如，磨削、喷丸处理的材料，或者经过轧制而有织构的材料等，$\varepsilon_{\varphi\psi}\sim\sin^2\psi$ 不呈直线关系，可出现如下四种情况：① 只有平面应力，无应力梯度和织构存在，即满足直线关系，如图 3.12(a) 所示；②在试样表面法线存在应力梯度，$\varepsilon_{\varphi\psi}\sim\sin^2\psi$ 接近抛物线关系，如图 3.12(b) 所示；③当在正、负 ψ 方向材料时，$\varepsilon_{\varphi,-\psi}$ 和 $\varepsilon_{\varphi+\psi}$ 值不重合，说明应力有切应力分量，如图 3.12(c) 所示，曲线产生分叉，称为 ψ 分裂；④主应力平面偏离试样表面，如图 3.12(d) 所示，此时 $\varepsilon_{\varphi\psi}\sim\sin^2\psi$ 曲线呈波动状态，有拐点，这是存在织构的表现。

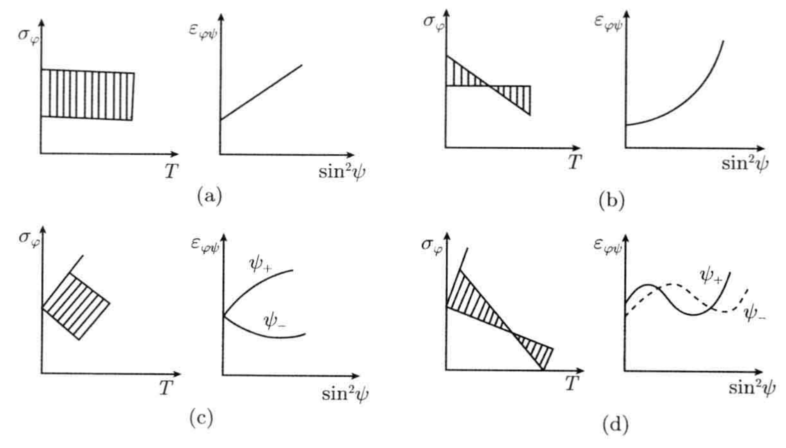


图 3.12　内应力状态与 $\varepsilon_{\varphi\psi}\sim\sin^2\psi$ 曲线的关系

存在切应力分量的平面应力，即

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} =& \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi\right)\ \sin^2\psi \\ &- \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11} + \sigma_{22}\right)\end{aligned} \tag{3.34}$$

将 $\varepsilon_{\varphi\,\psi}$ 对 $\sin^2\psi$ 求导得

$$\frac{\partial\varepsilon_{\varphi\psi}}{\partial\sin^2\psi} = -\frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \tag{3.35}$$

在三维应力情况下，应变与应力的关系为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} =& \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi - \sigma_{33}\right)\sin^2\psi \\ & \frac{1+\nu}{\mathrm{E}}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}\right) \\ &+ \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\sin\varphi\right)\cdot\sin 2\psi\end{aligned} \tag{3.36}$$

当被测试样是经磨削或磨损处理，表面存在较大的应力梯度，在射线穿透的范围内作平均处理，主应力平面与试样表面成一角度，即 σ_{33} 不是主应力。此时，如果 $\sigma_{33} \approx 0$，而切应力 σ_{13} 和 σ_{23} 不等于零，式 (3.36) 存在 $\sin(2\psi)$ 项，则 $\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 不成直线，而且虽然 ψ 角大小不等，但倾斜转动的方向相反，测得的 $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 值不同，$\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 曲线产生分裂，如图 3.12(c) 所示。根据这种分裂的程度，可以计算主应力平面与试样表面的倾斜角。

如果 $\sigma_{33} \neq 0$，而 $\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$，则式 (3.36) 变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} =& \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi - \sigma_{33}\right)\sin^2\psi \\ &- \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}\right)\end{aligned} \tag{3.37}$$

即使 $\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 作图不为直线，也不能求解三维应力。

3.6.2　求三维应力状态的主应力

若只考虑三个主应力，即 $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{13} = 0$，则式 (3.36) 变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} =& \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi - \sigma_{33}\right)\sin^2\psi \\ &+ \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}\right)\end{aligned} \tag{3.38}$$

当 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_\varphi$ 时，式 (3.38) 变为

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_\varphi - \sigma_{33}\right)\sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(2\sigma_\varphi + \sigma_{33}) \tag{3.39}$$

用式 (3.39) 作 $\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 图，其斜率 M 和截距 I 分别为

$$\begin{aligned} M &= \frac{1+\nu}{E}(\sigma_\varphi - \sigma_{33}) \\ I &= \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} + \frac{\nu}{E}(2\sigma_\varphi + \sigma_{33}) \end{aligned} \tag{3.40}$$

联立式 (3.40) 求得 σ_φ 和 σ_{33}。

当 $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$ 时，即平面应力有方向性，则可在 $\varphi = 0°$ 和 $\varphi = 90°$ 进行测试，可求得三个主应力 σ_{11}、σ_{22} 和 σ_{33}。

当 $\varphi = 0°$ 时，有

$$\varepsilon_{0\psi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11} - \sigma_{33})\sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \tag{3.41}$$

其斜率和截距分别为

$$\begin{aligned} M_0 &= \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11} - \sigma_{33}) \\ I_0 &= \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned} \tag{3.42}$$

当 $\varphi = 90°$ 时，有

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{22} - \sigma_{33})\sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \tag{3.43}$$

其斜率和截距分别为

$$\begin{aligned} M_{90} &= \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{22} - \sigma_{33}) \\ I_{90} &= \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned} \tag{3.44}$$

对 I_0 和 I_{90} 求平均值，联立式 (3.41) 和式 (3.42) 即求得三个主应力 σ_{11}、σ_{22}、σ_{33}。

3.6.3 求全部应力分量

若试样不是承受平面应力，而是三维应力时，在射线穿透的范围内，准各向同性材料中存在全部应力，即 σ_{11}、σ_{22}、σ_{33} 和 σ_{12}、σ_{13}、σ_{23}，这些应力张量可用如下方法求得。由式 (3.3) 得

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi} =& \varepsilon_{11}\cos^2\varphi\sin^2\psi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi\sin^2\psi + \ +\varepsilon_{33}\cos^2\varphi \\ &+ \varepsilon_{12}\sin 2\varphi\sin^2\psi + \varepsilon_{13}\cos\varphi\sin 2\psi + \varepsilon_{23}\sin\varphi\sin 2\psi \end{aligned} \tag{3.45}$$

应用式 (3.42) 求 $+\psi$ 和 $-\psi$ 时，测量应变 $\varepsilon_{\varphi,+\psi}$ 和 $\varepsilon_{\varphi,-\psi}$ 的平均值 α_1 和两者之差 α_2 可得

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon_{\varphi,+\psi} + \varepsilon_{\varphi,-\psi}}{2}$$

$$=\varepsilon_{33} + (\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{12}\sin 2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi - \varepsilon_{33})\sin^2\psi \tag{3.46a}$$

$$\begin{aligned}\alpha_2 =& \frac{\varepsilon_{\varphi,+\psi} - \varepsilon_{\varphi,-\psi}}{2}\\ =&(\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi\end{aligned} \tag{3.46b}$$

在 $\varphi = 0°$、$45°$ 和 $90°$ 时进行测量，作 $\alpha_1 \sim \sin^2\psi$ 和 $\alpha_2 \sim \sin 2\psi$ 图，由直线图的斜率和截距可求得全部应变分量。

用式 (3.46a) 作 $\alpha_1 \sim \sin^2\psi$ 图，截距 $I_\psi = \varepsilon_{33}$，求 ε_{33}。

当 φ =0° 时进行测量，作 $\alpha_1 \sim \sin^2\psi$ 图，根据直线的斜率为 $\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}$，可求得 ε_{11}。作 $\alpha_2 \sim \sin 2\psi$ 直线，根据斜率为 ε_{13}，求得 ε_{13}。

当 φ =45° 时进行测量，作 $\alpha_1 \sim \sin^2\psi$ 直线，求其斜率为

$$M_{45} = 0.7071(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{12}) \tag{3.47}$$

当 $\varphi = 90°$ 时进行测量，作 $\alpha_1 \sim \sin^2\psi$，其斜率为

$$M_{90} = \varepsilon_{22} - \varepsilon_{33} \tag{3.48}$$

联立式 (3.42) 和式 (3.43) 可求得 ε_{22} 和 ε_{12}。又作 $\alpha_2 \sim \sin 2\psi$ 直线，其斜率为 ε_{22}，求得 ε_{22}。至此全部应变分量均已求得。根据应力–应变关系

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu}\left[\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\frac{\nu}{2\nu-1}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})\right] \tag{3.49}$$

可求得

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= \frac{E}{1+\nu}\left[\varepsilon_{11} - \frac{\nu}{2\nu-1}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})\right]\\ \sigma_{22} &= \frac{E}{1+\nu}\left[\varepsilon_{22} - \frac{\nu}{2\nu-1}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})\right]\\ \sigma_{33} &= \frac{E}{1+\nu}\left[\varepsilon_{33} - \frac{\nu}{2\nu-1}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})\right]\\ \sigma_{12} &= \frac{E}{1+\nu}\varepsilon_{12}\\ \sigma_{13} &= \frac{E}{1+\nu}\varepsilon_{13}\\ \sigma_{23} &= \frac{E}{1+\nu}\varepsilon_{23}\end{aligned} \tag{3.50}$$

3.7 无应力状态的晶面间距 d_0 测量及与厚度方向 σ_{33} 的关系

前面所提到的应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 是通过 $(d_{\varphi\psi}^{hkl} - d_0^{hkl})/d_0^{hkl}$ 的关系来测量的。其中 $d_{\varphi\psi}^{hkl}$ 是实验测得的，而 d_0^{hkl} 为无宏观应力情况下 hkl 晶面间距，一般很难获得无应力样

品来测量 d_0^{hkl}，因此有时用理论 (标准) 值。在实验数据处理时，不作 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} \sim \sin^2\psi$ 的关系曲线，而是作 $d_{\varphi\psi}^{hkl} \sim \sin^2\psi$ 或 $\theta_{\varphi\psi}^{hkl} \sim \sin^2\psi$ 的关系图，这必然会在原理上就造成误差。如果能通过实验获得 d_0^{hkl} 值，则此值是最为合理最为理想的。

3.7.1 无应力–应变方向 ψ^* 的 $d_0(\psi^*)$ 值

对于没有大的应力梯度的各向同性材料，在无应力–应变方向 ψ^* 有

$$\frac{\varepsilon_{\varphi\psi>0} + \varepsilon_{\varphi\psi<0}}{2} = 0 \quad (\psi = \psi^*) \tag{3.51}$$

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_{\varphi\,\psi>0} + \varepsilon_{\varphi\psi<0}}{2} =& \frac{1+\nu}{E}\left[\bar{\sigma}_{11}\cos^2\varphi + \bar{\sigma}_{12}\sin 2\varphi + \bar{\sigma}_{22}\sin^2\varphi\right]\sin^2\psi \\ &+ \frac{1+\nu}{E}(\bar{\sigma}_{33}\cos^2\psi) - \frac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + \bar{\sigma}_{33}) = 0\end{aligned} \tag{3.52}$$

当 $\varphi = 0°$ 时，有

$$\frac{1+\nu}{E}\left[(\bar{\sigma}_{11} - \bar{\sigma}_{33})\sin^2\psi + \bar{\sigma}_{33}\right] + \frac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + \bar{\sigma}_{33}) = 0 \tag{3.53}$$

$$\begin{aligned}\sin^2\psi^* =& \frac{\dfrac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + \bar{\sigma}_{33}) - \dfrac{1+\nu}{E}\bar{\sigma}_{33}}{\dfrac{1+\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} - \bar{\sigma}_{33})} \\ =& \frac{\nu}{1+\nu}\left(1 + \frac{\bar{\sigma}_{22} - \bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{22} - \bar{\sigma}_{33}} + \frac{\dfrac{2\nu - 1}{\nu}\cdot\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11} - \bar{\sigma}_{33}}\right)\end{aligned} \tag{3.54}$$

当 $\varphi = 0°$ 和 $\varphi = 90°$ 时，式 (3.54) 可简化为

$$\sin^2\psi^* = \frac{\nu}{1+\nu}\left[1 + \frac{\bar{\sigma}_{22} - \bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11} - \bar{\sigma}_{33}}\right] = \frac{\nu}{1+\nu}\left[1 + \frac{\partial d_{\varphi=90°,\psi}/\partial\sin^2\psi}{\partial d_{\varphi=0°,\psi}/\partial\sin^2\psi}\right] \tag{3.55}$$

当 $|\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}| \gg |\bar{\sigma}_{33}|$ 时，如果 $\bar{\sigma}_{33} = 0$, 则进一步简化为

$$\sin^2\psi^* = \frac{\nu}{1+\nu}\left(1 + \frac{\bar{\sigma}_{22}}{\bar{\sigma}_{11}}\right) \tag{3.56}$$

当 $\varphi = 45°$ 时，有

$$\frac{1+\nu}{E}\left[\frac{1}{2}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + 2\bar{\sigma}_{12} - 2\bar{\sigma}_{33})\sin^2\psi + \bar{\sigma}_{33}\right] - \frac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + \bar{\sigma}_{33}) = 0 \tag{3.57}$$

$$\sin^2\psi^* = \frac{2\times\dfrac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + \bar{\sigma}_{33}) - \dfrac{1+\nu}{E}\bar{\sigma}_{33}}{\dfrac{1+\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22} + 2\bar{\sigma}_{12} - 2\bar{\sigma}_{33})} \tag{3.58}$$

如果 $\bar{\sigma}_{33}=\bar{\sigma}_{12}=0$，那么 ψ^* 方向与应力无关。在这种情况下，式 (3.58) 进一步简化为

$$\sin^2\psi^*=\frac{2\nu}{1+\nu} \tag{3.59}$$

当 $\varphi=90^\circ$ 时，有

$$\frac{1+\nu}{E}\left[(\bar{\sigma}_{22}-\bar{\sigma}_{33})\sin^2\psi\right]-\frac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}+\bar{\sigma}_{33})=0 \tag{3.60}$$

$$\sin^2\psi^*=\frac{\dfrac{\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}+\bar{\sigma}_{33})-\dfrac{1+\nu}{E}\bar{\sigma}_{33}}{\dfrac{1+\nu}{E}(\bar{\sigma}_{22}-\bar{\sigma}_{33})} \tag{3.61}$$

如果 $\bar{\sigma}_{33}=0$，则有

$$\sin^2\psi^*=\frac{\nu}{1+\nu}\left(1+\frac{\bar{\sigma}_{11}}{\bar{\sigma}_{22}}\right) \tag{3.62}$$

表 3.1 给出三轴应力、三轴旋转对称应力、三轴转矩应力和一般二轴应力状态下的 $\sin^2\psi^*$ 公式。

表 3.1　一些应力状态下的 $\sin^2\psi^*$ 公式

应力状态	φ方位角		$\varphi=0$	
	$\bar{\sigma}_{33}\neq0$	$\bar{\sigma}_{33}=0$	$\bar{\sigma}_{33}\neq0$	$\bar{\sigma}_{33}=0$
$\bar{\sigma}_{11}\neq\bar{\sigma}_{22}\neq\bar{\sigma}_{33}$ 三轴应力	$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}+\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{\varphi}-\bar{\sigma}_{33}}-\frac{\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{\varphi}-\bar{\sigma}_{33}}$	$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}}{\bar{\sigma}_{\varphi}}$	$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}+\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}-\frac{\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}$	$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}}{\bar{\sigma}_{11}}$
$\bar{\sigma}_{11}=\bar{\sigma}_{22}\neq\bar{\sigma}_{33}$ 三轴旋转对称应力	$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}+\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}-\frac{\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}$	$\frac{2\nu}{1+\nu}$	$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{11}+\bar{\sigma}_{22}+\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}-\frac{\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}$	$\frac{2\nu}{1+\nu}$
$\bar{\sigma}_{11}=-\bar{\sigma}_{22}\neq\bar{\sigma}_{33}$ 三轴转矩应力	$\frac{1+2\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{\varphi}-\bar{\sigma}_{33}}$	0	$\frac{1+2\nu}{1+\nu}\frac{\bar{\sigma}_{33}}{\bar{\sigma}_{11}-\bar{\sigma}_{33}}$	0
$\bar{\sigma}_{11}\neq\bar{\sigma}_{22},\bar{\sigma}_{33}=0$ 一般二轴应力		$\frac{\nu}{1+\nu}\frac{1}{\cos^2\varphi}$		$\frac{\nu}{1+\nu}$

用 $\bar{\sigma}_{33}=0$ 的近似公式找到的 $d_0(\psi^*)$ 值，其误差是

$$d_0(\psi^*)-d_0=d_0\frac{(1-\nu)-\nu\dfrac{\bar{\sigma}_{22}}{\bar{\sigma}_{11}}}{E}\cdot\bar{\sigma}_{33} \tag{3.63}$$

当 $\bar{\sigma}_{11}=\bar{\sigma}_{22}$ 时，则

$$d_0(\psi^*)-d_0=d_0\frac{1-2\nu}{E}\cdot\bar{\sigma}_{33} \tag{3.64}$$

3.7.2　实验测定无应力状态的 d_0

实验测定无应力状态 d_0 的方法有以下几种。

1. 对去除应力的样品进行测量

用第 1 章介绍的方法对处于应力状态的样品进行去除应力后测量 d_0。热处理是经常使用的，用腐蚀移去试样表面的应力层，只要移去的厚度足够，就能保证获得准确的 d_0 值。

2. 对试样的无应力区进行测量

一些试样存在无应力区域，如焊接件远离温度影响的区域、喷丸件的非喷丸区或喷丸件的反面等，都能获得试样无应力状态下的 d_0 值。

3. 外推无应力状态到试样表面获得 d_0 值

外推无应力状态到试样表面获得 d_0 值的方法如下。

$$\begin{aligned}\frac{d_{\varphi=0,\psi}-d_0}{d_0}&=\varepsilon_{0,\psi}=\tfrac{1+\nu}{E}\left[(\sigma_{11}-\sigma_{33})\sin^2\psi+\sigma_{33}\right]-\tfrac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})\\ \frac{d_{\varphi=90,\psi}-d_0}{d_0}&=\varepsilon_{90,\psi}=\tfrac{1+\nu}{E}\left[(\sigma_{22}-\sigma_{33})\sin^2\psi+\sigma_{33}\right]-\tfrac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})\end{aligned} \tag{3.65}$$

$$\begin{aligned}(\sigma_{11}-\sigma_{33})(\tau)&=\frac{E}{1+\nu}\cdot\frac{\partial\varepsilon_{0,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}=\frac{E}{d_0(1+\nu)}\frac{\partial d_{0,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}\\ (\sigma_{22}-\sigma_{33})(\tau)&=\frac{E}{1+\nu}\cdot\frac{\partial\varepsilon_{90,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}=\frac{E}{d_0(1+\nu)}\frac{\partial d_{90,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}\end{aligned} \tag{3.66}$$

$$\frac{d_{0,(\tau)}-d_0}{d_0}=\frac{E}{1+\nu}\left[\frac{\partial d_{0,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}+\frac{\partial d_{90,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}\right]+\left(\frac{3\nu}{E}+\frac{1+\nu}{E}\right)\sigma_{33} \tag{3.67}$$

$$\sigma_{33}=\frac{1+4\nu}{E}\left\{\frac{d_{\psi=0}(\tau)-d_0}{d_0}-\frac{E}{d_0(1+\nu)}\left[\frac{\partial d_{0,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}+\frac{\partial d_{90,\psi}(\tau)}{\partial\sin^2\psi}\right]\right\} \tag{3.68}$$

这些结果是 $\sigma_{11}(\tau)$、$\sigma_{22}(\tau)$ 和 $\sigma_{33}(\tau)$。用外推到 $\tau=0$，能计算 $\tau=0$ 处的 σ_{11}、σ_{22} 和 d_0。

一个例子，基于电腐蚀切去的材料结果示于图 3.13 中，材料为 Ck-45 钢，{110} 和{211}衍射峰，CrK_α 辐射，ω 型衍射仪。所作的 d 测量数据点表示在深度的曲线上，左边是{110}，右边是{211}, 如图 3.13(c) 所示。属于穿透深度以上的所测量的晶面间距如图 3.13(a) 所示，对于特殊的深度 (这里是 2μm，2μm 和 3μm) 点阵间距如图 3.13(b) 所示。这些直线的斜率用来计算残余应力，如图 3.13(d) 所示，以外推到 $\tau=0$。对表面的结果是：$\sigma_{11}=\sigma_{22}=270$MPa，$\sigma_{33}=0, d_0=$ 0.28689nm。表 3.2 汇总出 d_0 测量方法和可能误差。

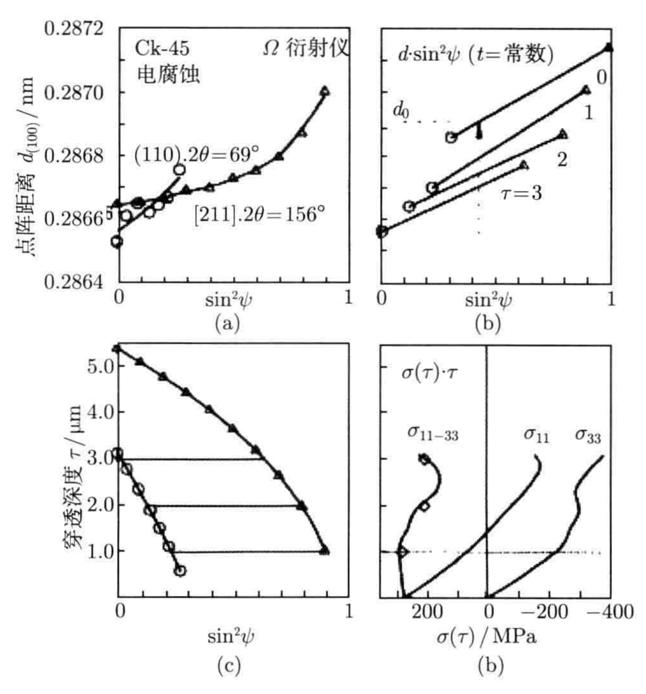


图 3.13　Ck-45 钢的测量结果

表 3.2　d_0 测量方法和可能误差

测量方法	假设		影响参数			
	$\sigma_{33}=0$	$d_0=$ 常数	微观内应力	应力梯度	d_0 梯度	流体静力学应力状态
无应变方向法	•	•		•	•	•
粉末，薄片			•			•
无应变区			•		•	•
表面外推法		•			•	
腐蚀剥层法						•

注：• 表示所假设条件和受影响参数。

3.8　X 射线残余应力的层析扫描测定

常规 X 射线应力测定法及其存在的问题是：X 射线强度的衰减主要是通过被照射材料的吸收而进行的，材料的质量衰减系数 μ_m 与 X 射线波长和原子序数 Z 的近似关系如下。

$$\mu_m = K\lambda^3 Z^3 \tag{3.69}$$

式中，K 为常数。可见，当 λ 一定时，X 射线的强度衰减主要取决于 Z。常见金属材料 (如钢铁) 的质量衰减系数 μ_m 很大，用 CuK 照射时 μ_m 为 324，因此，X

射线穿透深度仅在微米范围, 通常测得的是表面应力。按 $\sin^2\psi$ 法测量应力的计算式为

$$\sigma_\varphi = K_1 M \tag{3.70}$$

式中，K_1 为常数，$M = \partial(2\theta)/\partial(\sin^2\psi)$，$\theta$ 是半衍射角。因此, 只要作出 2θ 对 $\sin^2\psi$ 的斜率，即可计算出应力 σ_φ。由此可见，常规 X 射线法测出的是工件表面二维应力，若要测量材料沿一定深度内的应力分布, 通常要进行剥层，这不仅损害了 X 射线法的无损性本质，还将导致部分应力松弛和产生附加应力场，严重影响测试精度。

针对常规 X 射线测定残余应力的不足，美国 AST 公司开发了 X2001X 射线应力仪和 X2002 软件系统。图 3.14 为 X2001 X 应力仪的衍射几何。该应力仪采用改进型测角仪，用一对位敏探测器 A、B 同时探测衍射信息，通过 X2002 软件系统进行数据处理，可以测定被测工件表层三维应力及其梯度。尽管这套系统在 X 射线应力分析测量方面有了明显的进步，但仍有以下不足之处。①应力仪：由于低原子序数材料的质量衰减系数 μ_m 较小 (如金属铍的 μ_m)，用 CuK 照射时仅为 1.35，因此 X 射线穿透深度较深，可达毫米数量级。这样，在整个穿透深度范围内的衍射信息全部进入探测器，所探测到的峰位是被照范围内各点衍射峰位的计权平均，因而无法进行逐点分析。②X2002 软件：该软件利用 $\sigma_3=0$ 作为边界条件，对计算和分析进行控制，对较深层处的应力若按此条件进行处理显然是不正确的。因此，针对常规 X 射线应力仪和美国 X2001 应力仪测定残余应力的以上诸多局限性，提出了适合于低原子序数材料 (如铍) 的 X 射线层析扫描应力测定方法。

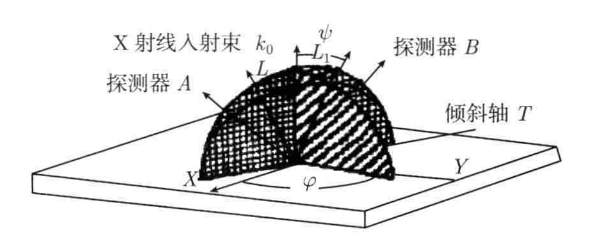


图 3.14 改进型测角仪衍射几何

3.8.1 X 射线残余应力层析扫描测定原理及装置

陈玉安和周上祺提出的三维残余应力层析扫描测定方法的基本思路是：在 X2001 应力仪的测角仪上安装一对锥度限位狭缝 (图 3.15)，狭缝的张角为 14.8°，在狭缝内沿径向插入厚度 0.2 mm 的铜片，使被测点 (图 3.15 中 1 点) 的范围限制在 0.4 mm 以内，而非被测点 (图 3.15 中 2、3 点) 的衍射信息由于锥度限位狭缝的限制而不能进入探测器。另外，试件由三维运动工作台控制其运动，从而能够将被测

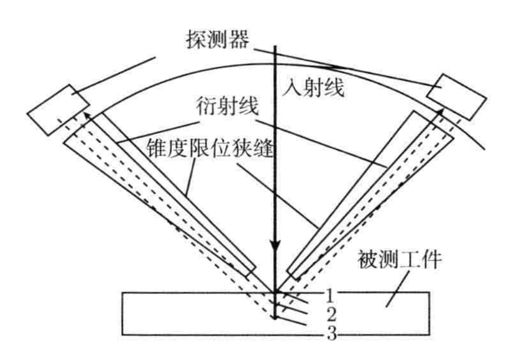


图 3.15　锥度限位狭缝结构示意图

点依次自动带到测量位置，实现逐点逐面的层析扫描。

3.8.2　三维应力计算的自我控制机制及程序设计

1. 线性相关系数 R

$\sin^2\psi$ 法计算应力要求 2θ 对 $\sin^2\psi$ 的函数是直线关系，但如果出现了如图 3.12(b)~(d) 所示的情况，$\sin^2\psi$ 法就不适用了。导致这一现象的原因有两个，一个是可能存在应变分量 ε_{13} 和 ε_{23}；另一个是深度梯度的存在。因此，可以利用在“+”方向和“−”方向应变值的线性组合得到 a_1，即

$$\begin{aligned}a_1 =&\frac{1}{2}(\varepsilon_{\varphi,+\psi}-\varepsilon_{\varphi,-\psi})=\frac{d_{\varphi,+\psi}+d_{\varphi,-\psi}}{2d_0}\\=&\frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\varphi\sin^2\psi+\sigma_{12}\sin^2\varphi\sin 2\psi+\sigma_{22}\sin^2\varphi\sin^2\psi-\sigma_{33}\sin^2\varphi\right)\\&+\frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}-\frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})\end{aligned} \tag{3.71}$$

可见，a_1 为 $\sin 2\theta$ 的函数，由于式中不含 ε_{13}、ε_{23}，因此在 ϕ 一定的情况下，如果 $a_1\sim\sin 2\theta$ 是直线关系，则说明无深度梯度；反之则说明存在深度梯度。如果将 $\sin^2\psi$ 作为自变量 x，以 a_1 作为因变量 y，则根据实验值按统计数学知识可得到线性相关系数 R，即

$$R=\frac{n\sum x_iy_i-\sum x_i\sum y_i}{\sqrt{n\sum x_i^2-\left(\sum x_i\right)^2}\sqrt{n\sum y_i^2-\left(\sum y_i\right)^2}} \tag{3.72}$$

$|R|$ 值越接近 1，则线性越好，存在应力应变梯度的可能性越小；反之则越大。在程序设计中以 0.95 为标准值，即 $|R|<0.95$ 认为有梯度，$|R|>0.95$ 认为无梯度。

2. 泊松比 ν

用泊松比来判定计算结果是否合理, 有下述两种情况。

(1) 对于表面测定点, 显然 $\varepsilon_{033}= 0$，则

$$\nu = \frac{\varepsilon_{033}}{\varepsilon_{033}-\varepsilon_{011}-\varepsilon_{022}} \tag{3.73}$$

(2) 对于试件内部的测定点, 一般 $\varepsilon_{033} \neq 0$，判据应采用以下泊松比的表达式。

$$\nu = \frac{E\varepsilon_{12}}{2\sigma_{12}} - 1 \tag{3.74}$$

式中，E 是被测工件的杨氏模量。

3.8.3　残余应力 X 射线层析扫描测定方法的程序设计

根据上述分析和讨论，提出了残余应力 X 射线层析扫描测定方法的程序。程序中共设置了 4 种模式，通常程序首先计算假定的三维应力/ 应变，然后检验相关系数 R，如果 $|R| < 0.95$，则接着检验泊松比 ν，若 $0.01 < \nu < 0.04$，程序进入误差分析，如果结果合理, 程序停止；反之则需增加测量次数，重新计算应力/应变。若 $R > 0.95$，则程序选择模式 4，并重新计算应力/应变，程序将进入不带梯度的模式，然后检验泊松比和进行误差分析。以下即为用本程序计算铍焊接应力的结果。

应力矩阵 (MPa) 为

$$\begin{bmatrix} -0.229\,90\text{E}+04 & -0.696\,09\text{E}+03 & 0.491\,52\text{E}+03 \\ & -0.149\,16\text{E}+04 & -0.50\,642\text{E}+03 \\ & & -0.221\,25\text{E}-12 \end{bmatrix}$$

$$+\begin{bmatrix} 0.000\,00\text{E}+00 & 0.000\,00\text{E}+00 & 0.000\,00\text{E}+00 \\ & 0.000\,00\text{E}+00 & 0.000\,00\text{E}+00 \\ & & 0.000\,00\text{E}+00 \end{bmatrix} \cdot z \tag{3.75}$$

X 射线残余应力层析扫描测定法是一种全新的概念，能够对低原子序数材料内部的三维应力及梯度进行无损检测，相对于传统 X 射线法和美国 X2001 应力仪的测定方法是一个很大的进步，它解决了测定这类材料内部三维应力及分布必须剥层的难题，同时还可以计算出被测材料的 d_0 值。计算结果由相关系数 R、泊松比 ν 及误差分析三个机制约束，可靠性强，基本实现了对低原子序数材料内部三维应力及梯度的无损检测。

3.9 二维衍射测定残余应变的方法

3.9.1 用 2D-XRD 测量应力的基本方程

应力测量依据的是应力张量 (tensor) 和衍射圆锥畸变之间基本关系。二维衍射方法的有利之处是衍射环上所有数据点都用于计算应力，这样用较少数据收集时间获得较好的测量结果。无应力多晶体样品的衍射圆锥是规则的，其中 2θ 为常数。样品中的应力改变衍射圆锥的形状，这样它们不再是规则的圆锥。图 3.16 给出 2D 探测器平面上一衍射圆锥的截面，2θ 变成 γ 的函数，即 $2\theta=2\theta(\gamma)$。这个函数唯一地由应力张量和试样取向决定。

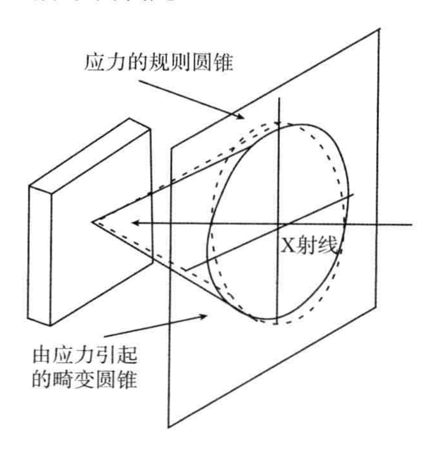


图 3.16 由于应力引起衍射圆锥畸变

用二维探测器作应变测量的基本方程由 He 和 Smith 给出，即

$$f_{11}\varepsilon_{11}+f_{12}\varepsilon_{12}+f_{22}\varepsilon_{22}+f_{13}\varepsilon_{13}+f_{23}\varepsilon_{23}+f_{33}\varepsilon_{33}=\ln(\sin\theta_0/\sin\theta) \tag{3.76}$$

式中

$$\begin{cases} f_{11}=h_1^2, & f_{22}=h_2^2 \\ f_{12}=2h_1h_2, & f_{23}=2h_2h_3 \\ f_{13}=2h_1h_3, & f_{33}=h_3^2 \end{cases} \tag{3.77}$$

$$\begin{cases} h_1=a\cos\phi-b\sin\phi\cos\psi+c\sin\phi\sin\psi \\ h_2=a\sin\phi+b\cos\phi\cos\psi-c\cos\phi\sin\psi \\ h_3=b\sin\psi+c\cos\psi \end{cases} \tag{3.78}$$

$$\begin{cases} a = \sin\theta\cos\omega + \lambda\cos\theta\sin\omega \\ b = -\cos\gamma\cos\theta \\ c = \sin\theta\sin\omega - \sin\gamma\cos\theta\cos\omega \end{cases} \tag{3.79}$$

式中，f_{ij} 是由试样取向和衍射环上每一数据点的衍射矢量方向决定的应变系数。$h_1h_2h_3$ 是用试样坐标表示的衍射矢量的单位矢量 $\boldsymbol{H}_{hkl}$ 的分量，$\ln(\sin\theta_0/\sin\theta)$ 表示特定 (γ，2θ) 位置衍射圆锥的畸变。式 (3.80) 是用 2D-XRD 测定应变和应力测量的基本方程，它给出衍射圆锥和应变张量之间的直接关系。因为它是线性方程，最小二乘方法能用来求解应变或应力张量，并有非常高的精度和低的统计误差。对于各向同性的材料，仅存在两个独立的弹性常数：杨氏模量 E 和泊松比 ν，或宏观的弹性常数 $S_1/2=(1+\nu)/E$ 和 $S_1=-\nu/E$。这时有

$$P_{11}\sigma_{11}+P_{12}\sigma_{12}+P_{13}\sigma_{13}+P_{22}\sigma_{22}+P_{23}\sigma_{23}+P_{33}\sigma_{33}=\ln(\sin\theta_0/\sin\theta) \tag{3.80}$$

式中

$$\begin{cases} P_{ij}=\dfrac{1}{E}[(1+\nu)f_{ij}-\nu]=S_2\cdot\dfrac{f_{ij}}{2}+S_1 & (i=j) \\ P_{ij}=\dfrac{1}{E}(1+\nu)f_{i\,j}=S_2\dfrac{f_{ij}}{2} & (i\neq j) \end{cases} \tag{3.81}$$

每一个衍射构架对应于一组取向 (ω，ψ 和 φ) 的试样。积分每个构架上的衍射环，拟合沿衍射环截面及所选择的许多峰。这样就获得一组表述 $2\theta(\gamma)$ 函数的 (γ，2θ) 数据点，应力张量能用最小二乘方法对式 (3.86) 拟合数据点来测定。用二维衍射方法作应力测定的基本方程也可以写成

$$\begin{aligned} &S_1(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) \\ &\quad+\frac{1}{2}S_2(\sigma_{11}h_1^2+\sigma_{22}h_2^2+\sigma_{33}h_3^2+2\sigma_{12}h_1h_2+2\sigma_{13}h_1h_3+2\sigma_{23}h_2h_3) \\ &=\ln(\sin\theta_0/\sin\theta) \end{aligned} \tag{3.82}$$

3.9.2 二维方程与普通方程间的关系

前面已提到，普通的衍射仪被限制在衍射仪平面内，对于负的探测器偏向 (swing)，在 γ=90° 处收集衍射数据；对于正的探测器偏向，在 γ=−90°(270°) 处收集衍射数据，它们都在衍射仪平面内。考虑正的与负的探测器偏向角及 Ω 衍射仪与 ψ 衍射仪两种情况，我们总共有四个组合，以模仿普通衍射仪系统。例如，在带有 ψ 衍射仪的条件下，正的探测器偏向角，我们有下列条件。

$\gamma=-90^\circ$	用正的探测器偏向角
$\omega=\theta$	带ψ衍射仪，无ω 旋转
$\psi'=\psi$	用ψ旋转来实现，ψ为偏向角
$\varphi'=\varphi+90^\circ$	当用ψ衍射仪时，倾斜方向是在$\varphi=0$处偏离S_1方向90°

应用上述条件，在试样坐标系中的单位矢量给出如下。

$$
\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix}
= \begin{bmatrix} -\sin\omega\sin\psi\sin\varphi - \cos\omega\cos\varphi & \cos\omega\sin\psi\sin\varphi - \sin\omega\cos\varphi & -\cos\psi\cos\varphi \\ \sin\omega\sin\psi\cos\varphi - \cos\omega\sin\varphi & -\cos\omega\sin\psi\cos\varphi - \sin\omega\sin\varphi & \cos\psi\cos\varphi \\ -\sin\omega\cos\psi & \cos\omega\cos\psi & \sin\psi \end{bmatrix}
\times \begin{bmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin\psi\sin\varphi \\ -\sin\psi\cos\varphi \\ \cos\psi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin\psi'\sin\varphi' \\ \sin\psi'\cos\varphi' \\ \cos\psi' \end{bmatrix} \tag{3.83}
$$

考虑在任意 ψ' 和 φ' 角上，所测量衍射圆锥上的漂移对应于该方向上合理的应变。我们用 $\varepsilon'_{\phi,\psi}$ 代替 $\ln(\sin\theta_0/\sin\theta)$，则有与用 X 射线衍射作应变测量公式严格相同的方程。

$$
\begin{aligned}
\varepsilon'_{\phi,\psi} =& S_1(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) + \frac{1}{2}\cdot S_2\sigma_{33}\cos^2\psi' \\
&+ \frac{1}{2}S_2(\sigma_{11}\cos^2\varphi' + \sigma_{22}\sin^2\varphi' + \sigma_{12}\sin 2\varphi') \\
&\times \sin^2\psi' + \frac{1}{2}S_2(\sigma_{13}\cos\varphi' + \sigma_{33}\sin\varphi')\sin 2\psi' + \cdots
\end{aligned} \tag{3.84}
$$

我们能看到，用二维衍射作应力测量的基本方程是一个一般方程，它定义了应力张量与衍射圆锥畸变之间的关系。当用普通衍射仪测量单个衍射线形时，一般方程退化为普通方程，很容易证明，对于所有其他三种组合，这种相同是真实的。所有上述结果表明，二维衍射的基本方程包含了普通的基本方程，也就是说，普通的基本方程是更一般的二维基本方程的特殊情况，模仿所有四种组合的条件归纳如下：

探测器偏向角	Ω衍射仪	ψ衍射仪
正值	$\psi=0$	$\omega=\theta$
$\alpha>0$	$\psi'=\theta-\omega$	$\psi'=\psi$
$\gamma=-\pi/2$	$\varphi'=\varphi$	$\varphi'=\varphi+\pi/2$
负值	$\psi=0$	$\omega=\pi-\theta$
$\alpha<0$	$\psi'=\pi-(\theta+\omega)$	$\psi'=\psi$
$\gamma=\pi/2$	$\varphi'=\varphi$	$\varphi'=\varphi+\pi/2$

3.9.3　双轴应力状态

假定在垂直于试样表面方向的自由表面不存在力的作用，实际上双轴应力状态是最普通的应力状态，因为应变分量 $\varepsilon_{13}=\varepsilon_{23}=0$，$\varepsilon_{33}=-[\nu/(1-\nu)]\cdot(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22})$，

式 (3.80) 变为

$$P_{11}\sigma_{11} + P_{12}\sigma_{12} + P_{22}\sigma_{22} + P_{\mathrm{ph}}\sigma_{\mathrm{ph}} = \ln(\sin\theta_0/\sin\theta) \tag{3.85}$$

式中，系数 $P_{\mathrm{ph}} = (1-2\nu)/E$，$\sigma_{\mathrm{ph}}$ 是由近似晶面间距 d_0' 引起的准流体静力学 (psedohydrostatic) 应力成分，对于带有切变 (shear) 的双轴应力有

$$P_{11}\sigma_{11} + P_{12}\sigma_{12} + P_{22}\sigma_{22} + P_{13}\sigma_{13} + P_{23}\sigma_{23} + P_{\mathrm{ph}}\sigma_{\mathrm{ph}} = \ln(\sin\theta_0/\sin\theta) \tag{3.86}$$

双轴应力状态对应于 d 对 $\sin^2\psi$ 作图的直线，当在 $+\psi$ 一边和 $-\psi$ 一边数据点存在分离，带有切变的双轴应力状态就是这种情况。在任意给定 φ 角下，一般法向应力 σ_φ 和切变应力 τ_φ 给出如下

$$\begin{cases} \sigma_\varphi = \sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi \\ \tau_\varphi = \sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\sin\varphi \end{cases} \tag{3.87}$$

3.9.4 真实无应力点阵的晶面间距 d_0

在双轴和双轴 + 切变的计算中，假定 σ_{33}=0，这样就能用 d_0(或 $2\theta_0$) 近似计算应力，d_0(或 $2\theta_0$) 中的任何误差仅对准流体静力学项 σ_{ph} 有贡献，图 3.17 给出在 1.165~1.175Å范围不同输入 d_0 情况所测得某样品的双轴应力张量。所测得的应力张量与输入 d_0 无关 (σ_{11}=623MPa，σ_{12} =638MPa，σ_{22}= 80MPa)，这里准流体静力学项 σ_{ph} 随输入 d_0 而变化，真实的 d_0 对应于 σ_{ph} 线与零应力的交点。如果用 d_0' 表示初始的输入，那么真实的 d_0(或 $2\theta_0$) 能从 $\sigma_{\mathrm{ph}}\nu$ 用下式计算。

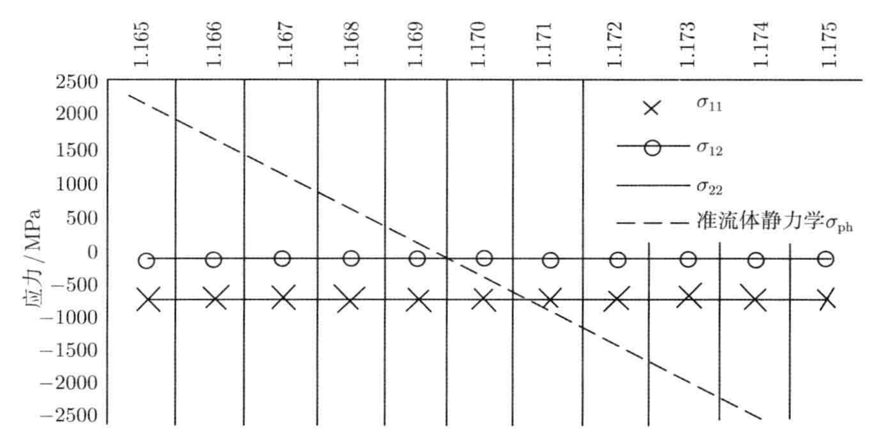


图 3.17 测得的双轴应力张量，不随输入 d_0 而变，准流体静力学项 σ_{ph} 是输入 d_0 的函数

$$d_0 = d_0' \exp\{[(1-2\nu)/E]\cdot\sigma_{\mathrm{ph}}\} \tag{3.88}$$

$$\theta_0 = \arcsin(\sin\theta_0' \exp\{[(2-\nu)/E]\cdot\sigma_{\mathrm{ph}}\}) \tag{3.89}$$

3.9.5 各向异性因子

各向异性修正也能包括用 X 射线弹性常数 $\frac{1}{2}\cdot S_2(hkl)$ 和 $S_1(hkl)$ 代替宏观弹性常数 $\frac{1}{2}\cdot S_2$ 和 S_1，计算 X 射线弹性常数的方程是

$$\begin{cases} \frac{1}{2}S_2(hkl) = \frac{1}{2}S_2\{[1+3[0.2-\varGamma(hkl)]\cdot\varDelta]\} \\ S_1(hkl) = S_1 - \frac{1}{2}[0.2-\varGamma(hkl)]\cdot\varDelta \\ \varGamma(hkl) = \dfrac{h^2k^2+k^2l^2+h^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2} \\ \varDelta = 5\cdot\dfrac{A_{\mathrm{RX}}-1}{3+2A_{\mathrm{RX}}} \end{cases} \tag{3.90}$$

各向异性因子 A_{RX} 是材料的弹性各向异性的一个量度，大多数重要的立方晶系材料的 A_{RX} 值如下所示。

材料	A_{RX}
体心立方(BCC)，铁基材料	1.49
面心立方 (FCC)，铁基材料	1.72
面心立方 (FCC)，Cu 基材料	1.09
Ni 基材料	1.52
Al 基材料	1.65

总结上述关于用 2D-XRD 测定应力的叙述，可知如下几点。

(1) 理论上已经证明，普通一维的基本方程是二维基本方程的一个特殊情况。

(2) 在实验方法上，普通 (一维) 探测器能考虑为二维探测器的有限部分。

(3) 在使用的数据上，一维衍射的缺点是仅用衍射环的一小部分于应力计算，而二维衍射使用衍射环的全部于应力计算。曾把 10 个样分发给 3 位实验者，每个样品由每一个实验者分别用一维和二维方法作 3 次应力测量，测量结果显示，一维和二维方法之间的差异非常小[18]。

(4) 在进行残余应力测量时，二维 X 射线衍射系统也具有许多优点，特别是涉及高度织构的材料，大的晶粒尺度，小的试样面积，弱的衍射，特别是应力作图和应力张量测量时。在应力测量的普通 ψ 倾斜方法中，ψ 倾斜在 $\varOmega$ 衍射仪上用 ω 旋转来实现 (等倾)，在 ψ 衍射仪上用 ψ 旋转来实现，称为旁倾，两种方法反射模式收集数据，不需用反射模式的衍射就能导出二维探测器的基本方程，这样式 (10.10) 和式 (10.14) 也能用于透射式衍射，不需任何改进。

3.10 残余应力构图的测绘

所谓应力构图 (mapping) 是应力在试样平面 (如试样表层或深度剖面) 的分布，或应力在一定范围的三维空间的分布。测绘应力构图有如下两种方法。

(1) 对试样表面或试样的剖面上进行逐点的应力测定，其测定点间的距离和分布可根据要求测定的范围和精度而定，将测得的结果按一定的比例点绘到对应的位置，然后用光滑的曲线连接等应力点，这样就能得到二维应力分布图，即二维应力构图。现代的 X 射线应力测定仪 (如加拿大 Proto 公司的 IXRD-COMBO 实验室/便携式综合应力分析系统) 已具有这种功能，并且可根据设定的计算机程序指令自动进行测量、数据处理、计算应力 (或应变) 值，自动绘制应力分布的构图。

图 3.18 给出用中子衍射测得的铁轨纵向残余应力分量的结果，显示在铁轨的头部和足部有张应力，并以中间支柱中的压应力来平衡。与实验结果相一致，除近头部的接触面以外，用过的铁轨具有十分相似的应力分布轮廓，在近表面区域，滚动接触产生塑性变形，所建立压应力被轨头中心张应力的增加来平衡。图中也给出等应力线是铁轨用了近 15 年的情况。与前述相比，两次的测量结果符合得很好，压应力区和张应力区及应力大小两方面都符合得很好。

(2) 用 3.9 节 X 射线层析扫描测定技术，通过测定和重建可获得应力三维分布的构图。

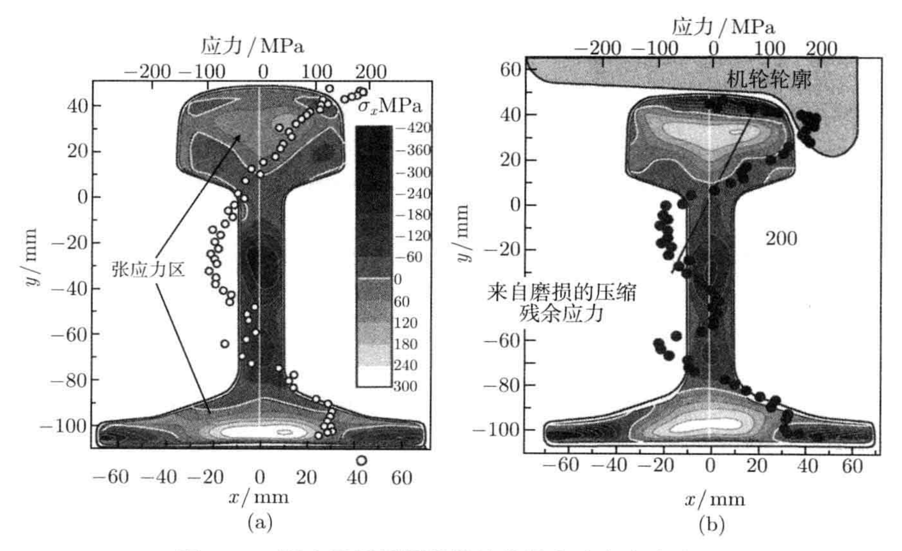


图 3.18 用中子衍射测得的铁轨纵向残余应力分量

(a) 为新铁轨 (空心圆所示); (b) 用过的铁轨 (实心圆所示). 样品是从铁轨中心下切的 10mm 厚度纵向切片, 白的等高线指示无应力

参 考 文 献

安正植, 王文宇. 1990. X 射线应力测定方法. 长春: 吉林大学出版社.

陈玉安, 周上祺. 2000. X 射线残余应力的层析扫描测定. 重庆大学学报 (自然科学版), 23(6): 100–103.

洪波, 姜传海, 王新建. 2007. 电沉积铜薄膜中的内应力与织构特征. 理化检验 (物理分 43(8):392–394.

洪波. 2008. 电沉积铜薄膜中织构与内应力的研究. 上海交通大学博士论文.

姜传海, 程凡雄, 吴建生. 2004. 双相材料中相间应力的 X 射线测量与表征. 金属学报, 40(4): 351–354.

姜传海, 王德尊, 王彦, 等. 1997, 双相材料中三向残余应力德 X 射线研究. 汽轮机技术, 39(3): 187–189.

欧盟标准委员会. 2008. X 射线衍射残余应力测试标准 EN 15305-2008 "Non-destructive Testing-Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction".

徐可为, 高润生, 于利根, 等. 1994. 薄膜应力测定的 X 射线掠射法. 物理学报, 43(8):1295–1300.

杨传铮, 汪保国, 张建. 2007. 二维 X 射线衍射及其应用研究进展. 物理学进展, 27(1):69–91.

Baoping H B, Smith K L. 1999. Fundamentals of two-dimensional x-ray diffraction XRD2. Adv. In x-ray Anal., 43:429–439.

Fitzpatrick M E. 2003. Analysis of Residual Stress by Diffraction using Neutron and Synchrotron Radiation. Taylor & Francis.

Hauk V. 1997. Structure and residual stress analysis by nondestructive methods. Amsterdam: Elsevier.

HS-784-03:Residual stress measurement by x-ray diffraction. Society of automotive Engineers, USA, ISBN 978-07680-1069-5.

JSMS-SD-10-05: Standard method for x-ray stress measurement. The society of materials science, Japan, ISBN 4-901381-27-X.

Measurement good practice guide No. 52: Determination of residual stresses by x-ray diffraction. national physic laboratory, UK,ISSN 1744-3911.

Moyan L C, Cohen J B. 1987. Residual stress measurement by diffraction. New York: Springer-Verlag.

Noyan I C, Scardi P. 1987. Residual stress measurement by diffraction and interpretation. New York: Springer.

Welzel U, Ligot J, Lamparter P, et al. 2005. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. J. Appl. Cryst., 38:1–29.

Xue X J, Kezaczek K J, Kurtz S k, et al. 2000. Modlling of x-diffraction stress analysis in polycrystalline interconnects with sarp fiber textures. Advance in x-ray analisis, 42:634–645.

第 4 章　宏观应力衍射测定的设备和装置

从第 3 章宏观内应力 (应变) 的测量原理和方法可知以下两点。①其除满足一般多晶 (粉末) 衍射仪的严格要求外，还必须能使试样作 φ 旋转和 ψ 旋转。②ψ 旋转是改变衍射面与试样表面的夹角，即改变测定应力 (应变) 方向 (衍射矢量方向) 与试样表面法线的夹角；φ 旋转是绕试样表面法线旋转，其物理意义是衍射矢量在试样表面的投影线与试样坐标系中 S_1 的夹角，是改变与试样表面倾斜的衍射面相对于试样表面的方位。

由于精密机械加工和电子线路技术的飞速发展，再加上电子计算机的广泛应用，作为测试分析仪器的现代衍射仪具有操作简便、速度快、费时少、稳定度高、测量精度高等优点，已在材料衍射分析中广泛应用。一般不再使用照相法。下面就应力测定用的衍射装置作比较进行详细地介绍。

4.1　一般的二圆 (三圆) 衍射仪

现在各单位使用的多晶 (粉末)X 射线衍射仪的核心部件 —— 测角仪一般有 θ 和 2θ 两个旋转轴 (圆)，故又称为二圆衍射仪。如果带有衍射束晶体单色器，就称为三圆衍射仪。它们的衍射几何如图 4.1 所示。

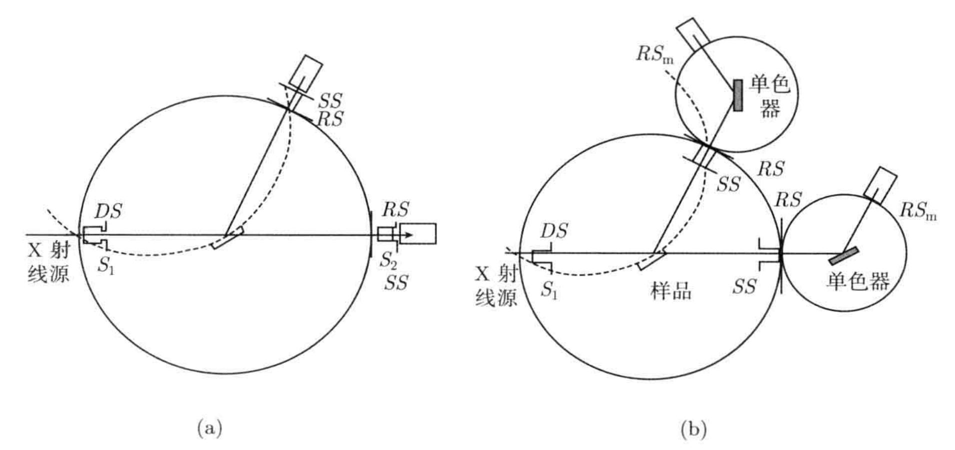


图 4.1　粉末 X 射线衍射仪的衍射几何 (聚焦圆半径随 2θ 增加而变小)

(a) 二圆衍射仪，无晶体单色器；(b) 三圆衍射仪，带有衍射束晶体单色器

4.1.1 现代 X 射线粉末衍射仪的结构

X 射线衍射仪由 X 射线发生器、测角仪和探测–记录系统三大部件组成。线焦源发出的线状 X 射线束经垂直发散 Soller 光阑 S_1、水平发散狭缝 DS 打到样品 C 上，样品产生的衍射 X 射线通过接收狭缝 RS、接收垂直发散 Soller 光阑 S_2、防散射狭缝 SS，最后进入探测器探头，如图 4.2 所示。从 X 射线管阳极靶面的焦点到衍射仪中心的距离与试样中心到接收狭缝 RS 的距离相等，称为衍射仪半径 r。图 4.2 给出了粉末衍射仪的实验光路和布置。试样中心严格与衍射仪轴重合，并绕衍射仪轴作 θ 扫描，而 RS、S_2、SS、RS 与计数管一起绕衍射仪轴作 2θ 扫描。在扫描过程中，RS 始终保持与以衍射仪轴为圆心、半径为 r 的衍射仪圆相切，如图 4.2(b) 所示。由图可见，这和聚焦照相机中底片安装在聚焦圆上不同，在粉末衍射仪中，探测器并不沿聚焦圆移动，而是沿衍射仪的同心圆移动。衍射仪圆与聚焦圆只有两个焦点，其中一个焦点是靶面交点 F，另一个焦点是变化的，也就是说，无论衍射条件如何改变，在一定的条件下，只能有一条衍射线在衍射仪圆聚焦。因此，沿测角仪圆的同心圆圆周运动的探测器只能逐条地对衍射线进行测量，聚焦圆的半径 R 也随之而改变。聚焦圆半径与布拉格角 θ 的关系可由图 4.1 中得到，即

$$\begin{cases} \dfrac{r}{2R} = \cos\left(\dfrac{\pi}{2} - \theta\right) = \sin\theta \\ R = \dfrac{r}{2\sin\theta} \end{cases} \tag{4.1}$$

当 θ=0.00° 时，聚焦圆半径为无穷大，随 θ 角的增大聚焦圆半径逐渐缩小；当 θ=90.00° 时，$R = r/2$。因此，测角仪可以看成是一个聚焦圆半径 R 随 θ 变化的不对称聚焦照相机。

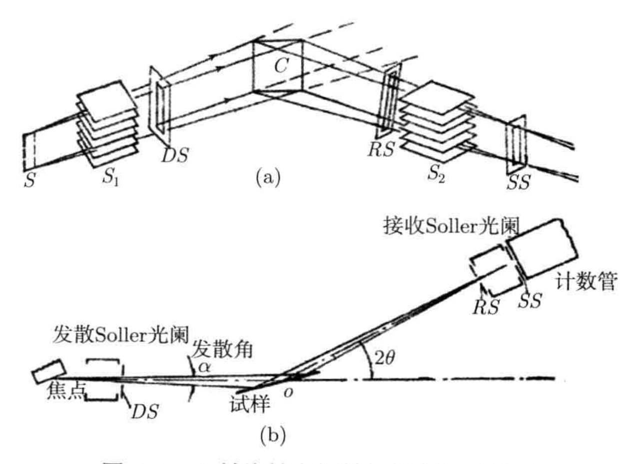


图 4.2 X 射线粉末衍射仪的实验布置图

(a) 测角仪光学布置图; (b) 聚焦圆平面 (垂直于衍射仪轴的平面)

4.1.2 衍射仪的扫描模式

粉末衍射仪分为水平扫描型和垂直扫描型两种，即扫描平面可为水平面或铅垂面，它们都与衍射仪轴垂直。两者比较如表 4.1 所示。

表 4.1 水平扫描型和垂直扫描型特点的比较

焦平面	水平扫描型	垂直扫描型
	水平	铅垂面
X 射线管	固定靶：水平安装 可折式靶：水平安装或垂直安装， 水平安装仅能使用两个窗口	垂直安装可同时使用四个窗口
空间利用率	较低	较高
2θ 扫描角范围	约$-100°$ ~$165°$	约$-40°$ ~$165°$
附件安装	便于改装，可安装结构分析、高 低温、高压、反应器等特殊附件	原则上可以，但困难较多

4.1.3 粉末衍射仪的工作模式

现代粉末衍射仪有波长色散和能量色散两种工作模式。现分别介绍如下。

1. 波长色散粉末衍射

波长色散衍射就是通常用单色 (特征)X 射线入射、计数管 (盖格管、闪烁管、正比计数管等) 作探测器的粉末衍射，其衍射条件必须满足布拉格定律，即

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{4.2}$$

其具有的几种扫描方法，如表 4.2 所示。

表 4.2 波长色散粉末衍射仪的扫描方式的比较

扫描方式	主要特点	主要应用
反射式 $\theta/2\theta$ 连动	衍射面近乎平行于试样表面，准聚焦几何	广角衍射和广角散射
反射式 2θ 扫描	掠入射，非聚焦几何，改变掠射角 可改参与衍射试样的深度	薄膜样品的广角衍射和散射
反射式 θ 扫描	固定 2θ，仅 θ 扫描	一维极密度测定
反射式 $\theta\sim\theta$ 扫描	试样不动，射线源和探测器同步作 $\theta\sim\theta$ 扫描	适宜液态样品和应变测量
透射式 2θ 扫描	固定 θ 于$-$ $90°$，仅 2θ 扫描	厚样品非破坏分析

现代粉末衍射仪仍分连续扫描和分阶扫描 (又分定时计数和定数计时) 两种记录模式，其实两种扫描模式已经没有差别，连续扫描也是分阶的，这里阶宽 (step size) 称为取样宽度 (sampling width)。

北京普析通用仪器有限公司生产的 XD 系列 X 射线衍射仪分别为：XD-2 型是 $\theta/2\theta$ 方式扫描，XD-3 型是样品台静止不动的 θ/θ 方式扫描。这两种衍射仪都

为立式测角仪结构。

2. 能量色散粉末衍射

如果使用白色 (连续波长) 的 X 射线入射，不同 d 值的晶面处在相同方位，入射线的方向不变，则不同 d 值各晶面的衍射线方向相同，因此探测器必须固定在一选定的 2θ 位置，各衍射线服从

$$2d\sin\theta = 13.3985/E \tag{4.3}$$

式中，E 为入射线的能量，单位为 keV；d 的单位为Å；$\sin\theta$ 固定，因此，处在同样方位的不同 d 值的晶面衍射不同能量的 X 射线，入射线应为连续辐射，称为能量色散衍射。其有两种工作模式。

(1) 同时测量不同能量衍射强度的模式。入射线是不同能量的 X 射线同时入射，相同方位的不同 d 值晶面选择满足衍射条件的不同能量的 X 射线衍射到同一方向，因此探测器必须是在固定 2θ 位置的能量色散探测器。经过探测器的接收和后继处理给出各衍射线的能量和强度，即 $I\sim E$ 谱。

(2) 入射线能量扫描模式。光源发出的 X 射线是能量连续分布的，在入射到试样之前经分光晶体作能量扫描，也就是不同能量的 X 射线相继入射到样品上，处在相同位置的不同 d 值的晶面选择满足衍射条件的能量相继产生衍射，固定在 $2\theta_{\mathrm{S}}$ 位置的探测器相继测量不同能量衍射线的强度，给出 $I\sim 2\theta_{\mathrm{m}}$ 花样。其中，θ_{m} 为分光晶体的布拉格角。

两种能量色散工作模式的特点的比较如表 4.3 所示。

表 4.3 两种能量色散工作模式的特点比较

工作模式	入射到试样的方式	花样探测方式	获得花样的速度	花样的谱性质	数据处理方式
能量色散探测器同时测量不同能量衍射强度模式	不同能量的 X 射线同时入射到试样上	能量色散探测器，同时记录各衍射线	快数秒钟	$I\sim E$	按$2d\sin\theta_{\mathrm{S}} = 13.3985/E_j$ 求$d_{\mathrm{s}j}$，给出 $I\sim d_{\mathrm{s}j}$
能量扫描方式	使用分光晶体扫描，不同能量的 X 射线相继入射到试样上	闪烁计数管随分光晶体的转动，相继记录各衍射线	慢十分钟量级	$I\sim 2\theta_{\mathrm{m}}$	依据$2d_{\mathrm{m}}\sin\theta_{\mathrm{m}j} = 2d_{\mathrm{s}j}\sin\theta_{\mathrm{S}}$ 求$d_{\mathrm{s}j}$，给出 $I\sim d_{\mathrm{s}j}$

4.1.4 利用二圆衍射仪进行应变测量有关问题的讨论

从测量应变的同倾法和侧倾法的特点可知以下几点。

(1) 二圆衍射仪原则上只能用同倾法 (ω 模式) 进行测量。

(2) 只能取样到 X 射线衍射实验室进行。

(3) 当 $\psi = 0$ 时，这与 θ/θ 或 $\theta/2\theta$ 扫描的一般衍射测试没有什么差别，因此可进行不同 hkl 晶面的对称反射测试，衍射面平行于试样表面, 但一般不能作 φ 旋转，除非设置绕试样表面法线做旋转的机构。

(4) 当 $\psi \neq 0$ 时，情况比较复杂。就 X 射线管为水平固定，或为垂直固定的 $\theta/2\theta$ 扫描的衍射仪而言，ψ 不能大于零，即不能向负的 2θ 方向旋转。如果 ψ 向正的 2θ 方向旋转，入射线就会被试样挡住而不能获得衍射，除非是薄试样的透射几何。因此，ψ 只能向负的 2θ 方向旋转，而且必须有 $\psi + \eta < 90° \longrightarrow \psi < \theta$。例如，衍射仪的最大 2θ 能扫描至 140°，ψ 必须小于 70°, 这对于一般情况是足够了。

(5) 对于当今热用的 θ/θ 扫描的衍射仪，θ 角达 70°, 可能会发生探测器支架与 X 射线管架的碰撞。这样看来 $\theta/2\theta$ 扫描的衍射仪有利些，不过由于 θ/θ 扫描的衍射仪的 X 射线管是运动的，所以可进行正 ψ 和负 ψ 情况下的测量。

(6) 最为重要和关键是 ω 轴和 θ 轴的关系问题。第一是两轴必须重合，在 ψ=0° 时，可以把 θ 轴当 ω 轴用；但 $\psi \neq$0 时，改变 ψ 角必须用独立于 θ 轴的 ω 轴旋转，否则就不能实现 θ/θ 扫描或 $\theta/2\theta$ 扫描，或者只能固定入射线位置不动，让探测器只作 θ 扫描 (θ/θ 衍射仪) 或只作 2θ 扫描 ($\theta/2\theta$ 扫描衍射仪)。

(7) 值得注意的是，所有 $\psi \neq$0° 的测试都不是对称反射几何，而是偏离了对称反射几何，且随 $|\psi|$ 值的增加，其不对称程度越大，这会引起较大的实验误差。

(8) 还有就是 φ 旋转的问题，它是绕试样表面法线旋转，一般的粉末衍射仪没有这种功能，只有少数仪器的试样架能绕试样表面法线快速旋转，以增加大晶粒样品参与衍射的概率。若需要作 φ 旋转，则需对现有试样架进行改造。

(9) 若要用侧倾法进行测试，则也需对现有试样架进行改造。其试样架改造的要点是：① ω 旋转轴必须与 θ 轴重合，但旋转必须独立于 θ 旋转；②增加与衍射仪轴垂直，又必须躺在试样表面内，还能独立地进行 $\pm\psi$ 双向旋转；③增加能绕试样表面法线的 φ 旋转。因此，一般用二圆衍射仪作应力测定，最好备有应力测定附件。

反射法测定织构极图的测角仪就具备这些功能，但不能使用 β/α 的联动机构，而是在固定 β(相当于固定 φ) 角逐点改变 α(相当与 ψ) 角进行测试，不是测量衍射强度，而是测量衍射峰位。在用侧倾法进行测量时，应使用点焦点 X 射线源。

4.2 X 射线应力测定仪

前面已提到，用一般的二圆衍射仪进行内应力的测定，必须取样到 X 射线实验室进行，并且多半只能用同倾法进行测量，除非备有应力附件。但许多实际情况是工件大、形状复杂，所以不能把部件拿到实验室进行衍射测定。为了满足既能用同倾法，也能用侧倾发进行测量，既能在实验室进行测量，又能到现场进行在线或

现场测量，设计、生产了 X 射线应力测定仪。

4.2.1 应力测定仪的设计要求

(1) 由于应力测定仪既要适应各种工作部件的测量，又能到现场对使用件进行测量，所以应力测定仪几乎都为背反射几何，而且在较高角度下进行，并有较高的分辨率。由微分布拉格公式得

$$\Delta d/d = -\cot\theta \cdot \Delta\theta \tag{4.4}$$

可以看出，$\theta \longrightarrow 90°$ 时 $\cot\theta \longrightarrow 0$，这就是说，$\theta \longrightarrow 90°$ 时，测量误差 Δd 最小，但由于机械装置和衍射条件的限制，2θ 不可能达到 180°, 只能要求 2θ 尽可能大。

仪器分辨率的定义为

$$\alpha = \Delta l/(\Delta d/d) \tag{4.5}$$

式中，Δl 表示相邻两个衍射峰的分辨距离，将式 (4.4) 代入式 (4.5) 得

$$\alpha = -2R \cdot \tan\theta \tag{4.6}$$

式中，R 是试样上的测量点到探测器的距离，加大 R 分辨率会有所提高，但强度将下降，所以 R 变化不能太大。因此，应力仪上用的 X 射线管直径要小些。

(2) 工程技术上需要应力测定的对象很广，如大型容器、管道、各种形状的工件和焊接件等，其中许多是不能搬动的，被测定点的条件也很苛刻，这就要求整机搬动，测角仪要灵活，并要求在被测对象不动的情况下进行测量。

(3) 普通衍射仪采用的聚焦法对试样位置有很高要求，试样台可以保证一定放在中心位置。应力测定仪的试样一般较大，形状复杂，无法做一个符合要求的试验台，因此许多 X 射线应力仪都采用平行光束法，即在入射和衍射光路中安装平行光栏，把发散的光束变为平行光束入射到试样上，并以平行光束衍射出去，如图 4.3 所示。实验研究表明，用平行光束，试样位置在 ±3mm 的偏差以内可以忽略 2θ 的变化。

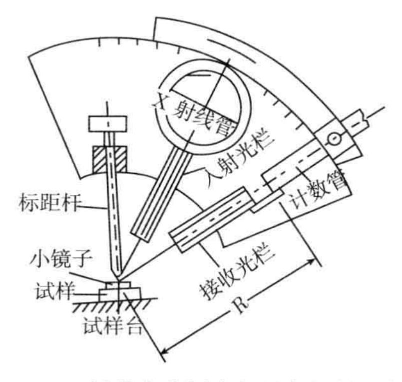


图 4.3 X 射线应力测定仪测角仪的示意图

4.2.2 应力测定仪的结构和特点

X 射线应力测定仪一般分实验室型、现场测定型和两者兼用，后者既可在实验室使用，也可搬到现场对大型部件进行测量。另外，可分为同倾型、侧倾型和两者兼用型。现代的 X 射线应力测定仪包括 X 射线源、入射线和衍射线光阑系统、测角仪、试样台、探测器和记录系统、应力测定仪操作软件和数据处理软件等部分。其主要特点如下。

(1) 探测器一般多采用对称分布在入射线两侧，并同处于一个平面上，当然仍有只在一侧用探测器的。现代 X 射线应力测定仪一般使用位敏探测器或阵列探测器，这样能使探测器在很大角度范围探测到衍射线，并能同时探测和记录分布在入射光束两侧的衍射线，即入射线垂直于试样表面时，可同时作 $+\psi$ 和 $-\psi$ 绝对值相等 ($|+\psi|=|-\psi|$) 的测量，如图 4.4(a) 中 ψ_1 和 ψ_2。

由于被测定的部件不动，用同倾法测量时，只能依赖于入射线对试样表面法线的偏离角的改变来改变 ψ 角，图 4.4(b) 给出一个例子。由此可见，由于使用了对称分布的探测器，入射线的一次倾斜可测得两个 ψ 角下的结果。如果 ON_1 试样表面法线重合，即 $\psi_1=0$，同样也获得两个 ψ 角下的结果。

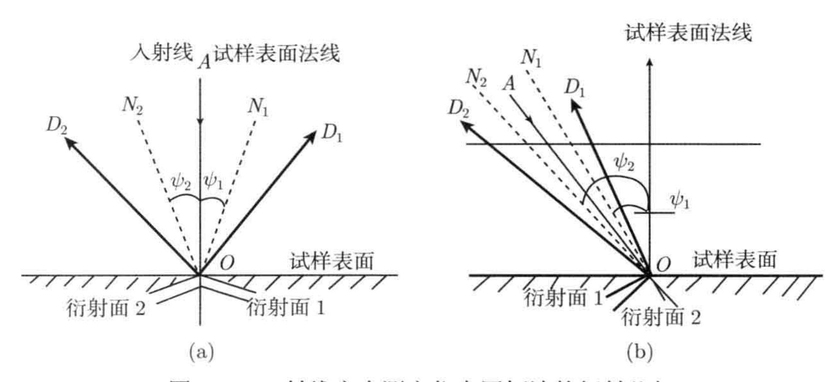


图 4.4 X 射线应力测定仪中同倾法的衍射几何

(a) 入射线垂直于试样表面时；(b) 入射线倾斜于试样表面时。AO 为入射线，OD_1 和 OD_2 为衍射线，ON_1 和 ON_2 分别为对应衍射面的法线

(2) 当用侧倾法进行测量时，因为被测定的部件不能动，只能借助于 X 射线源和探测器所在的平面对试样表面相对位置从垂直到倾斜来改变 ψ 角。若实现真正的侧倾测定，必须使图 4.4(a) 中衍射面法线 N_1 或 N_2 与试样表面法线重合时，或图 4.4(b) 中的 N_1 与试样表面法线重合的情况下，再作探测器扫描平面的倾斜才能实现；如果在入射线与试样表面法线重合的情况下倾斜，得到的是类似于图 4.5(a) 那样的双衍射面的衍射。

(3) 关于 φ 旋转，如果是在实验室进行测量，试样可以通过试样台的铅垂轴绕

试样表面法线旋转来改变 φ 角；如果是在现场测量，只能让衍射仪平面绕试样表面法线旋转来改变 φ 角。如果能真正实现这样的 φ 角旋转，那就无所谓侧倾法了。不过这样的整机有时难以实现。

(4) X 射线应力测定仪的操作软件必须满足上述各种功能的要求，设定各种操作参数，按指令进行工作；数据处理软件既要精确读出设定参数、接收实验测得的数据，又要对原始数据进行预处理 (如对衍射峰进行平滑处理和精确定峰位等)、备有被测材料的弹性常数 (如杨氏模量 E 和柏松比 ν) 的数据库，最后给出所测得的应变 (应力) 的数据。

4.2.3 国产 X 射线应力测定仪

中国邯郸爱斯特公司生产的 X 射线应力测定仪有从 BX85 型 →X-300 型 →X-350A 型的发展过程，图 4.5 给出了 X-350A 型 X 射线应力测定仪的实物照片。

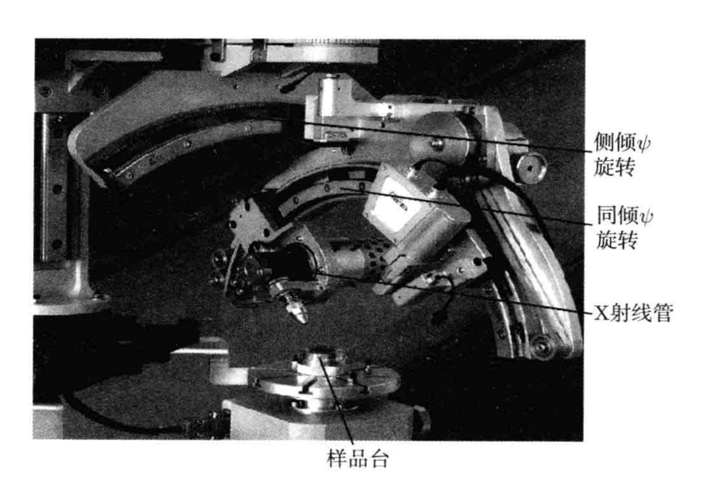


图 4.5 中国邯郸爱斯特 X-350A 型 X 射线应力测定仪外观照片

其主要性能指标如下。

定峰方法：交相关法、半高宽法、抛物线、重心法。

2θ 扫描范围：X–350 型为 θ-θ 扫描侧倾固定 ψ 角测角仪，120° ~170°，X–350A45170 型 θ-θ 扫描侧倾固定 ψ 角测角仪，45° ~ 170°；X–359AL 型同倾非对称测角仪固定 ψ 角测角仪法，140° ~170°。

2θ 步长：0.01°。每步计数时间：0.12~20s。

ψ 角范围：0° ~ 65°。ψ 摆动角范围：0° ~ ±6°。

辐射靶：Cr、Co、Cu。X 射线管工作条件：15~30kV。

中国邯郸爱斯特 X-350A 型 X 射线应力测定仪依据中华人民共和国标准 GB7704–

87《X 射线应力测定方法》，能够在短时间内无损地测定材料表面指定点、指定方向的残余应力 (用“+”、“−”号分别表示拉、压应力)，并具备测定主应力大小和方向的功能。

在构件承载的情况下测得的是残余应力与载荷应力的代数和，即实际存在的应力，适用于各种金属材料经过各种工艺过程 (如铸造、锻压、焊接、磨削、车削、喷丸、热处理及各种表面热处理) 制成的构件。本系统因功能齐全而适于实验室的试验研究工作，又因轻便灵活，可以借助于支架到现场对形状复杂的构件进行现场测量。

该仪器的独创性和先进性在于以 θ-θ 扫描 ψ 测角仪为主要特征，实现理想的测量方法，同时具备结构简洁、轻便、灵活的特点，既适于实验研究工作，又适于大型工件的现场测试。专家们一致认为，整机采用 PC 微电脑控制，Windows 环境，界面友好，操作方便。

4.2.4　国外 X 射线应力测定仪

国外 X 射线应力测定仪产品很多，涉及很多国家。我们实验室有下列应力测定仪。

加拿大 Proto 公司的应力测定仪。Proto 公司有 iXRD 便携式残余应力分析仪、iXRD 组合式残余应力分析仪和 LXRD 大功率残余应力分析仪。它的测角仪指标如下。

2θ 角范围：110° ~170°，约 60° 范围连续可调；

ψ 角范围：−56° ~ +56°，用户可任意编程设置；

2ψ 摇摆角范围：0° ~ ±8°；

φ 角范围：0° ~ ±180°。

iXRD 组合式残余应力分析仪具有便携式适应性广的特点，同时可以在实验室用，特别适合于需要对部件制造或大构件支持的实验室；LXRD 大功率残余应力仪具有的特色是有独立模块式的一系列测角仪系统可供选择，可在更多领域和更多的部件上进行残余应力测定。

日本 Regaku 公司 X 射线应力分析仪 MSF–3M/PSF–3M 系统包括实验室使用状态 MSF–3M 以及便携式状态 MSF-PSF-3M，其主要技术指标是：X 射线发生器最大功率为 300W；30kV，10mA Cr 靶 X 射线管；测角仪 2θ 测量角范围为 140° ~170°；残留奥氏体测量附件，2θ 测量角度范围为 120° ~150°；Windows XP 操作系统，软件齐全；新型的还配有微聚焦系统，可进行微区的残余应力测定。

此外，还有欧洲的 Felles 公司的 PRECIX、意大利的 GNR 和芬兰的 Stresstech Oy 等 X 射线应力分析仪。

4.3　同步辐射 X 射线应力测定设备 —— 六圆衍射仪

在同步辐射 X 射线衍射应力测定中一般不需要专用的附件，使用六圆衍射仪 (图 4.6) 就可以完成同倾斜和侧倾法的实验，如德国 Huber 公司的 5020 六圆衍射仪, φ 圆是绕晶体的轴旋转的圆 (晶台或测角台绕晶轴自转的圆)，也就是让试样沿安装晶体的测角台的轴旋转。χ 圆是安置晶台的垂直圆，让测角台绕测角器的中心 (φ、χ、ω、2θ 四个圆的轴线的交点) 旋转。ω 圆也是垂直圆，绕垂直轴转动，即 χ 圆绕测角器的垂直轴旋转，也就是可使整个晶体绕垂直轴转动。以上 3 个圆的旋转可使晶体在空间作任何取向。2θ 圆和 ω 圆共轴，让探测器绕测角器的垂直轴旋转。这 4 个圆的轴线应交于一点，入射 X 射线通过此点，被测样品也应位于此点。对于六圆衍射仪，除上述 4 个圆以外，在探测器臂上再加 θ_A 圆和 $2\theta_A$ 圆，以安装分析器晶体和探测器，所以称为六圆衍射仪。

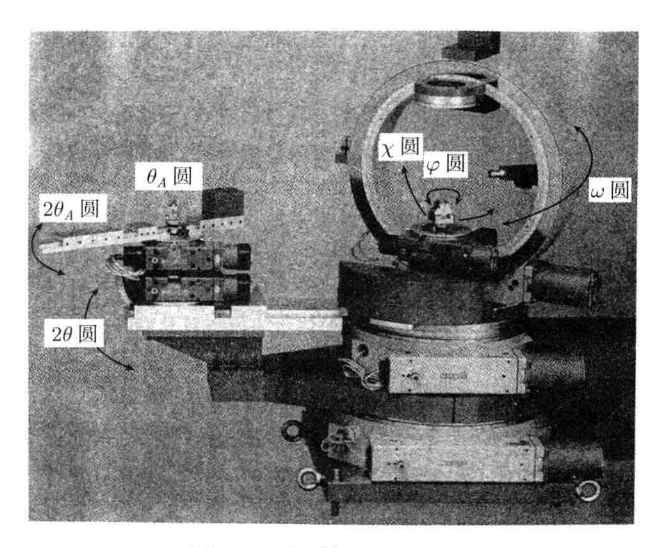


图 4.6　典型的六圆测角器

图 4.7 是允许进行残余应力和织构测定的 Huber 衍射仪，其有非中心 (acentric) 开口的 Eulerian 支架。χ 圆中的缺口消除高衍射角的阴影，与 φ 圆相联系的 χ 圆增加可能达到的试样体积。某些类型的 Eulerian 支架为了定位的目的还能装上线性台，或用样品的线性振动来降低粗大晶粒效应。

同步辐射使用的测角仪一般比较大，在试样台上可以安装各种附件，如原位测试装置、高低温、高压附件等。

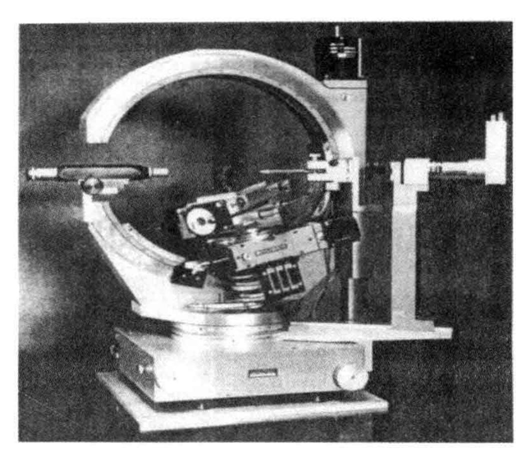


图 4.7 允许进行残余应力和织构的 Huber424-512.51 非中心开口的 Eulerian 支架

原则上只要被测量点置于 φ、χ、ω、2θ 四个圆的轴线交点，试样表面垂直安放，绕 ω 轴旋转就能实现同倾法测量，改变 ψ 角；借助于 χ 旋转就能实现侧倾法测量，改变 ψ 角。

4.4 中子衍射法应变测定装置

图 4.8 给出从反应堆发出连续光束的应变测量最简单的仪器布置图。从反应堆发出的连续中子束经准直器或导管打到晶体单色器上被衍射，衍射束经快门孔径被监视计数，经 Soller 准直器和孔径光阑后被打到样品上，从而被样品衍射，然后衍射束经 Soller 准直器后，被探测器探测。这里给出 $\phi^{\mathrm{M}} = 2\theta^{\mathrm{M}} = 2\theta^{\mathrm{S}} = 90^\circ$ 的特殊情况。一束波长为 λ 的单色中子入射到多晶样品上，对于无应变样品晶面间距为 d 的晶面，在满足布拉格方程的衍射角 2θ 方向产生衍射峰。如果在应力的作用下，材料的某个局部晶面间距产生小的变化 Δd，则衍射峰的峰位将改变 $\Delta\theta = -\tan\theta \times (\Delta d/d)$，垂直于该晶面方向即散射矢量 $\boldsymbol{Q}$ 方向的晶格应变 $\varepsilon = \Delta d/d = -\Delta\theta \times \cot\theta$。为测定某局部点处与应力状态对应的应变张量 (可有 6 个独立分量)，可获得各个分量的变化量，至少需在样品的 6 个方向作上述测量 (如果主应变方向已知，则可相应地减少测量方向)。利用材料的弹性常数建立弹性力学方程，即可求出该点处的应力张量。图 4.9 给出使用位敏探测器时的布置。

图 4.10 给出了飞行时间 (TOF) 技术测量应变实验装置示意图，其中图 4.10(a) 中子源是反应堆，使用了斩波器；图 4.10(b) 和图 4.10(c) 均使用单色器，以获得单色中子束。

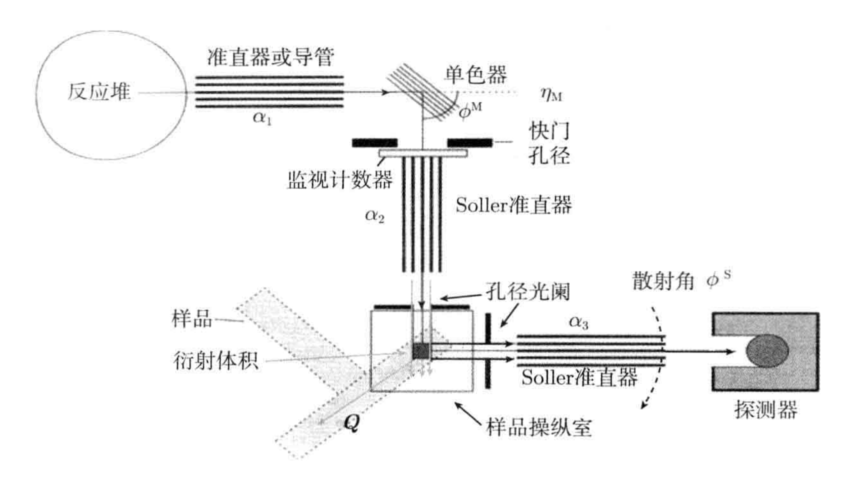


图 4.8　反应堆中子源上应变测量标准二轴仪器的示意图

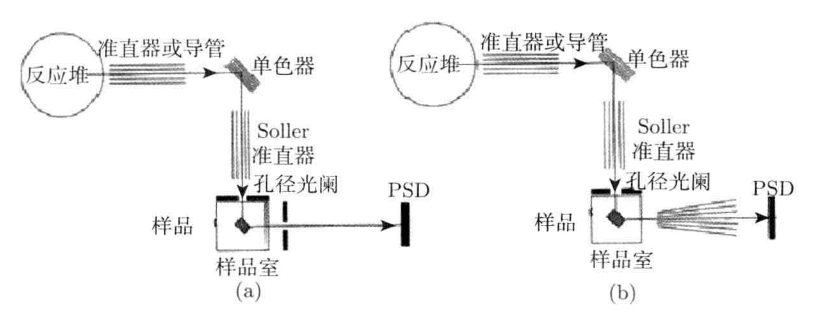


图 4.9　用位置灵敏探测器的应变测量标准二轴仪器

(a) 单个狭缝；(b) 径向准直器

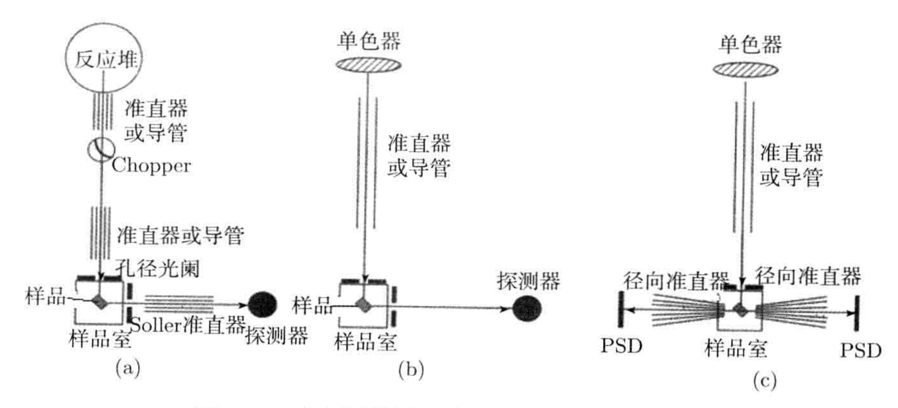
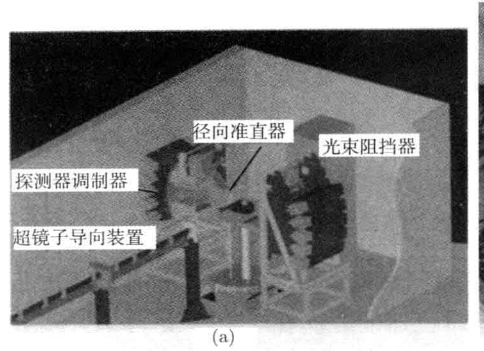


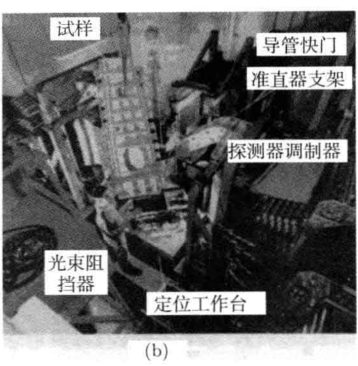
图 4.10　应变测量用三种飞行时间仪器的示意图

(a) 反应堆源用单个探测器；(b) 脉冲源上用单个探测器；(c) 带有径向准直器用位置灵敏探测器

图 4.11 给出英国散裂中子源 (ISIS) 上 ENGIN-X 应变测量仪。显示出处在 $2\theta = 90^\circ$ 位置上的两个探测器组、径向准直器和 X-Y-Z-Ω 样品位置器，ISIS 上 ENGIN-X 仪器照片，显示一大的经受应力测定的航空部件样品 (图 4.12(b))。



(a)



(b)

图 4.11 英国卢瑟福实验室散裂中子源 ISIS 上 ENGIN-X 仪器的 CAD 像, 显示出处在 $2\theta = 90^\circ$ 上的两个探测器组、径向准直器和 X-Y-Z-Ω 样品位置器 (a)，ISIS 上 ENGIN-X 仪器照片，显示一大的经受应力测定的航空部件样品 (b)

图 4.12 给出在反应堆中子源上使用的单色器–样品–分析器三轴应变测量仪器。如果分析器晶体嵌镶块宽化小于准直角，使用分析器有助于改善仪器散射角的角分辨率。分析器晶体一般热解石墨的 002 晶面。一般的三轴谱仪能用两种模式进行应变测量。第一，入射到样品上的入射线和从样品出射的衍射线两者都扫描，而散射角固定于对应于平均波长散射角上，在飞行时间技术上应用；第二，位敏探测器 PSD。

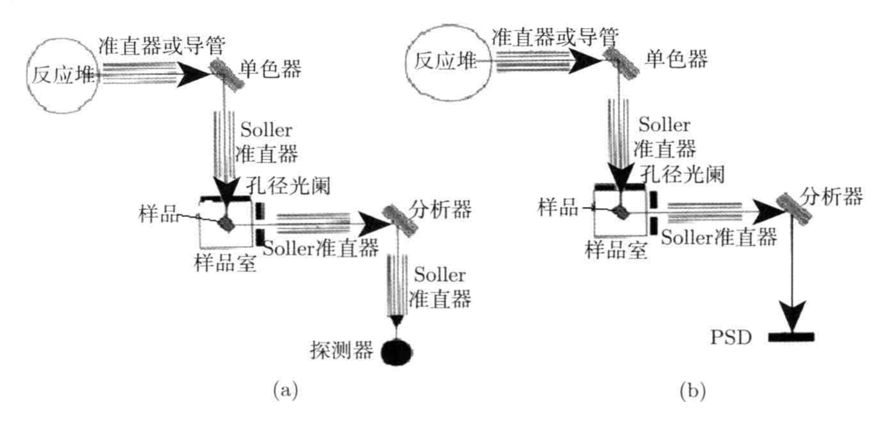


图 4.12 三轴仪器的示意图

(a) 单个探测器；(b) 位敏探测器

中国先进研究堆 (CARR) 中子散射工程拟建造一台应力测量中子衍射谱——中子应力衍射谱仪，拟安装在 CARR 堆的一个长 4.66 m、截面尺寸为 7 cm(宽)×14 cm(高) 的水平孔道旁 (图 4.13)。中子束从水平孔道引出经第一准直器准直后入射到单色器上，单色器将满足布拉格条件的单色中子束反射出来，经第二准直器和限束光阑入射到样品上，样品产生的衍射束经限束光阑后被探测器记录。第一准直器共 3 个，安装在旋转闸门内，有效尺寸为 5 cm(宽)×14 cm(高)×100 cm(长)，水平发散度分别为 10′、20′ 和 30′。使用垂直聚焦单色器，单色器焦距可调；单色器起飞角 $2\theta_{\mathrm{M}}$ 可在 60° ~120° 连续变化，以便在 0.08~0.3 nm 波长范围选择合适的中子波长和谱仪分辨。单色器屏蔽大鼓半径为 1.2 m，第二准直器位于单色器屏蔽大鼓内，长 400 mm，其入口处距单色器 800 mm，出口与屏蔽大鼓的出口相合。为避免强度损失，测量时样品应尽可能靠近单色器，但对于大样品不可能靠得太近，必须为其留下足够的空间，因此样品台到单色器的距离在 1.6~2 m 可调。样品台可实现样品三维平移和三维旋转；通过在样品前放置一个限束光阑减小入射束的截面，并在样品后放置一个限束光阑来限定标样体积。限束光阑可以是用热中子吸收截面大的镉片制成的矩形孔。为减少测量时间，提高测量效率，探测器使用一维或二维位置灵敏探测器，水平分辨为 1 mm 或 1.5 mm，到样品距离为 0.5~1.5 m 可调，以适应不同强度和分辨的需要。应力测量时，探测器放在衍射角 $2\theta_{\mathrm{S}}$ =90° 附近，这时标样体积元近似为立方体。要求衍射角范围为 3°~120°，因此除了最关心的 90° 衍射角外，还可以测量衍射全谱。整个谱仪的最好分辨率希望达到 $\Delta d/d$=0.3%，以便在测量中获得比较好的精度；样品处中子束强度达 106~107 $\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$，标样体积可在 1mm×1mm×1mm 至 8 mm×8 mm×8 mm 之间变化；样品最大尺寸为 1 m，最大质量为 200 kg。

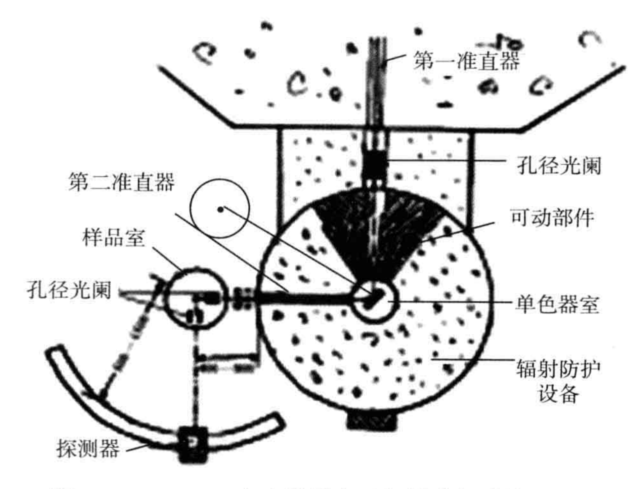


图 4.13　CARR 应力测量中子衍射谱仪结构示意图

表 4.4 给出世界上部分新近发展的中子应力谱仪。

表 4.4 部分新近发展的中子应力谱仪

装置名称	所属机构	国别
CARR	中国原子能研究所	中国
SMARTS	洛斯阿拉莫斯国家实验室 (Lose Alamos National Laboratory)	美国
ENGIN-X	卢瑟福–阿普尔顿实验室 (Rutherford-Appleton Laboratory)	英国
SALSA	劳厄–朗之万研究所 (Institute of Laue Langevin)	法国
STRESS-SPEC	慕尼黑技术大学 (Technology University of Munich)	德国
KOWARI	澳大利亚核科学技术组织 (Australia Nuclear Science Technology Organization)	澳大利亚
VULCAN	橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory)	美国
FSD	联合核子所 (Join Institute of Nuclear Research)	俄罗斯
DIANE	里昂–布里渊实验室 (Laboratory Leon Brillouin)	法国
RST	韩国原子能研究所 (Korea Atomic Energy Research Institute)	韩国

参 考 文 献

安正植, 王文宇. 1990.X 射线应力测定方法. 长春：吉林大学出版社.

姜传海, 杨传铮. 2012. 中子衍射技术及其应用. 北京：科学出版社.

张定铨, 何家文. 1999. 材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用. 西安：西安交通大学出版社.

Hauk V. 1997. Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods. Amsterdam: Elsevier.

Hutchings M T, Withiers P J, Holden T M, et al. 2005. Introduction to the Characterization of Residual Stress by Neutron Diffraction. Taylor & Francis, New York: CRC press.

第 5 章　宏观弹性各向同性材料应力状态分析技术

5.1　弹性各向同性试样中的 $\sin^2\psi$ 定律

衍射应力分析最简单的样品是 (单相) 弹性各向同性微晶组成的多晶体。在介绍单晶弹性各向异性更复杂效应 (与方向有关的晶粒交互作用 (见第 6 章) 和织构) 以前，首先就讨论这种样品的应力状态分析技术和方法。

对于由弹性各向同性微晶组成的多晶体，胡克定律把力学应变与力学应力张量联系起来

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon_{ij}^S\rangle &= S_{ijkl}^S\langle\sigma_{kl}^S\rangle = S_{ijkl}^C\langle\sigma_{kl}^S\rangle \\ &= \left[S_1\delta_{ij}\delta_{kl} + \frac{1}{2}S_2\frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\right]\langle\sigma_{kl}^S\rangle\end{aligned} \tag{5.1}$$

注意，在本书中都会使用爱因斯坦 (Einstein) 变换，即公式中出现两次指数的求和。

S_{ijkl}^S 是涉及样品参考坐标系中材料的柔度 (compliance) 张量，并可等于 S^C，因为单个微晶特性是各向同性的，即在参考系的任何坐标内所有微晶都具有相同的弹性性能。

弹性常数 S_1 和 $\frac{1}{2}S_2$ 与材料的杨氏模量 E 和泊松比 ν 相联系

$$S_1 = -\frac{\nu}{E} \tag{5.2}$$

$$\frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E} \tag{5.3}$$

用 X 射线衍射测定的弹性应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 从式 (5.4) 获得。

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \langle\varepsilon_{33}^L\rangle\varphi\psi^{hkl} = \frac{\displaystyle\int_0^{2\pi}\varepsilon_{33}^L(hkl,\lambda,\varphi,\psi)f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\mathrm{d}\lambda}{\displaystyle\int_0^{2\pi}f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\mathrm{d}\lambda} \tag{5.4}$$

在这种特殊情况下没有平均的必要，因为对于所有微晶，应变张量是相等的。

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \left(\varepsilon_{33}^L\right)_{\varphi\psi}^{hkl} = \varepsilon_{33}^L = \langle\varepsilon_{33}^L\rangle \tag{5.5}$$

$\langle\varepsilon_{33}^L\rangle$ 可从试样参考坐标中的应变张量 $\boldsymbol{\varepsilon}^S$ 来计算。在衍射矢量方向的单位矢量 $\boldsymbol{m}^S$

在参考试样坐标中表示如下

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} &= \langle\varepsilon_{33}^{L}\rangle = m_i^S\langle\varepsilon_{ij}^{S}\rangle m_j^S \\
&= \langle\varepsilon_{11}^{S}\rangle\cos^2\varphi\sin^2\psi + \langle\varepsilon_{13}^{S}\rangle\sin^2\varphi\sin^2\psi + \langle\varepsilon_{13}^{S}\rangle\cos^2\psi \\
&\quad + \langle\varepsilon_{13}^{S}\rangle\sin(2\varphi)\sin^2\psi + \langle\varepsilon_{13}^{S}\rangle\cos\varphi\sin(2\psi) \\
&\quad + \langle\varepsilon_{33}^{S}\rangle\sin\varphi\sin(2\psi)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

这里

$$\boldsymbol{m}^S = \begin{pmatrix} \sin\psi\cos\varphi \\ \sin\psi\sin\varphi \\ \cos\psi \end{pmatrix} \tag{5.7}$$

把式 (5.1) 中的 $\langle\varepsilon_{ij}^{S}\rangle$ 代入式 (5.6)，这样就把衍射应变和表示样品的力学应变张量联系起来

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} &= \frac{1}{2}S_2\left[\sigma_{11}^{S}\cos^2\varphi + \langle\sigma_{12}^{S}\rangle\sin(2\varphi) + \langle\sigma_{22}^{S}\rangle\sin^2\varphi\right]\sin^2\psi \\
&\quad + \frac{1}{2}S_2\left[\langle\sigma_{13}^{S}\rangle\cos\varphi\sin(2\psi) + \langle\sigma_{23}^{S}\rangle\sin\varphi\sin(2\psi) + \langle\sigma_{33}^{S}\rangle\cos^2\psi\right] \\
&\quad + S_1\left(\langle\sigma_{11}^{S}\rangle + \langle\sigma_{22}^{S}\rangle + \langle\sigma_{33}^{S}\rangle\right)
\end{aligned} \tag{5.8}$$

式 (5.8) 对于衍射应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 以及力学应变 ε_{33}^{S} 是有效的。值得注意的是，对于多晶集合体，属于均匀应变场，并考虑为弹性各向同性微晶，式 (5.8) 在晶体学织构存在和 (或) 取向相关晶粒交互作用存在时都有效。

式 (5.8) 就是著名的 $\sin^2\psi$ 定律。

5.2 宏观弹性各向同性试样和弹性各向异性试样

实际中由弹性各向同性微晶组成的多晶体是很少见的，钨 (W) 是弹性各向同性材料中的一个例子。由弹性各向异性微晶组成的多晶中，分布于试样中不同取向微晶的应力和应变是变化的。与此相反，由弹性各向同性微晶组成的多晶试样，应力和应变对不同取向的微晶是相等的。这种内部弹性各向异性存在的情况下，所发生的应力和应变的分布是弹性晶粒交互作用的结果 (见第 6 章)。

如果多晶体中单个微晶是弹性各向异性的，整体仍可能是宏观弹性各向同性的，下面称其为准 (quasi-) 各向同性。如果晶体学织构不存在，晶粒交互作用是各向同性的 (方向相关晶粒交互作用不发生)，那么就是这种情况；否则，整体就是宏观弹性各向异性的。必须分别考虑宏观弹性各向同性 (准各向同性) 和宏观弹性各向异性这两种情况下的衍射应力分析。衍射 (X 射线) 弹性常数 (XEC) 适用于准

弹性各向同性试样，相反，衍射 (X 射线) 应力因子的概念必须用于弹性各向异性试样。

在准各向同性试样的情况下，能获得 $\sin^2\psi$ 定律，其不同于弹性各向同性试样的 $\sin^2\psi$ 定律 (式 (5.8))，它仅与弹性常数 S_1 和 $\frac{1}{2}S_2$ 有关，并且在这里必须用 hkl- 相关衍射 (X 射线) 弹性常数 S_1^{hkl} 和 $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ 来代替，则

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} &= \left\{\varepsilon_{33}^{L}\right\}_{\varphi\psi}^{hkl} \\
&= \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi\left[\langle\sigma_{11}^{S}\rangle\cos^2\varphi + \langle\sigma_{12}^{S}\rangle\sin(2\varphi) + \langle\sigma_{22}^{S}\rangle\sin^2\varphi\right] \\
&\quad + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\langle\sigma_{13}^{S}\rangle\cos\varphi\sin(2\psi) + \langle\sigma_{23}^{S}\rangle\sin\varphi\sin(2\psi) + \langle\sigma_{33}^{S}\rangle\cos^2\psi\right] \\
&\quad + S_1^{hkl}\left(\sigma_{11}^{S} + \sigma_{22}^{S} + \sigma_{33}^{S}\right)
\end{aligned}
\tag{5.9}
$$

与式 (5.8) 相反，在式 (5.9) 右边，衍射应变与 hkl 反射相关，独特的微晶群的应力/应变不等于对应的力学平均，因此必须使用平均中括号和平均的小括号。

在宏观同性各向异性试样的 (存在方向相关晶粒交互作用) 情况下，必须用 X 射线应力因子 (XSF)

$$
\langle\varepsilon_{33}^{L}\rangle_{\varphi\psi}^{hkl} = F_{ij}(\varphi,\psi,hkl)\langle\sigma_{ij}^{S}\rangle \tag{5.10}
$$

实验上已发现，对于织构材料，即使是主应力状态的情况下，一般也可观测到衍射应变 $\sim\sin^2\varphi$ 的非线性关系。因此，对于衍射应力分析，式 (5.10) 的应用是不可能的，因为式 (5.8) 指明在切应力不存在的情况下，衍射应变 $\sim\sin^2\psi$ 呈线性关系。

注意，$F_{ij}(\varphi,\psi,hkl)$ 对于考虑坐标系中没有下标，$F_{ij}(\varphi,\psi,hkl)$ 不是张量的表示。

衍射 (X 射线)弹性常数 S_1^{hkl} 和 $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ 及衍射 (X 射线) 应力因子 $F_{ij}(\varphi,\psi,hkl)$ 的计算或用测量完成，或用已知载货应力于试样上同时作点阵应变测量来完成，或用适当的晶粒交互作用模型从单晶弹性常数来计算。

关于两个基本式 (5.9) 和式 (5.10) 使用的示意图表示于图 5.1 中，衍射应力与试样的结构和它的弹性性能有关。

本章将讨论宏观各向同性试样的应力分析方法和技术。所有这些方法的基本方程是传统的 $\sin^2\psi$ 定律 (式 (5.9))，即关于在给定测量方向 (φ,ψ) 点阵应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 和应力张量的分量的关系。对于宏观各向同性试样可用试样 S 参考坐标来表示，在考虑均匀应力状态的情况下，6 个独立应力张量分量中的极大值是被测定的，因为包括 9 个分量的应力张量是对称的 ($\langle\sigma_{ij}\rangle = \langle\sigma_{ji}\rangle$)。最后点阵应变要对许多 (适合) 的方向进行测量，原因是存在未知的应力张量分量。点阵应变测量的各个方向存

在两个自由度，即角度 φ 和 ψ，它们对于与试样参考坐标相关的衍射矢量的取向关系如图 3.2 所示。

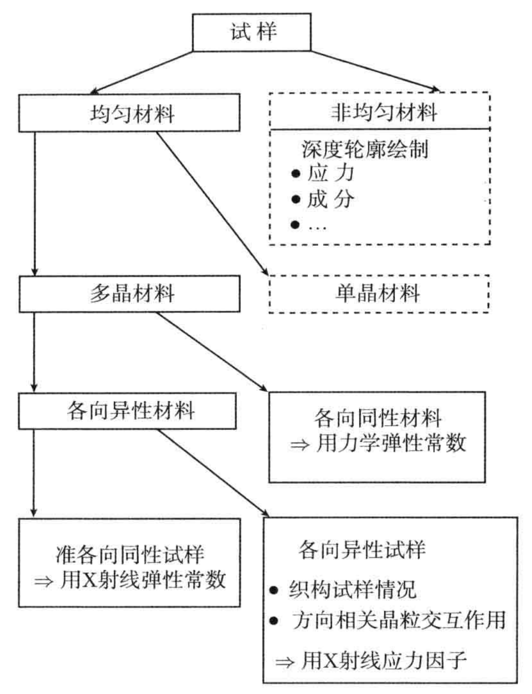


图 5.1 在与试样结构和组成试样材料的弹性性能有关的衍射应力分析领域中不同情况的示意图

从大量应变测量来测定未知应力张量分量对于解线性方程系统是等效的，这里的独立应力张量分量是基本未知。对于无应力的点阵常数的样品，附加未知分量也能用衍射应力分析来测定。

本章所描述的大多数方法是为实际目的而设计的，如重新整理传统的方法 (式 (5.9))，并且与被测量应力分量有关，是为了获得点阵应变对确定的 φ、ψ 函数和 hkl 的线性作图。从用线性回归获得相应直线的斜率和截距来测定应力张量分量，这样可避免“复杂”的拟合手续 (当然，所有情况一般是可能的)。一个普通的例子是平面旋转对称的应力状态已知的 $\sin^2\psi$ 方法，这里直线的斜率用点阵应变对 $\sin^2\psi$ 作图线性回归获得。

分析方法能分为不同方式，例如，按角度 (φ 或 ψ) 选择各种测量方法可分为“ψ 方法”和“φ 方法”，具体又分为单个 hkl 反射法和多个 hkl 反射法，下面两节对其分别进行介绍。

5.3 单个 hkl 反射方法

5.3.1 单个 hkl 反射中的 $\sin^2\psi-\sin 2\psi$ 方法：三轴应力状态分析

一般的应变–应力关系，式 (5.9) 可写为

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left\{[(\sigma_\varphi^S)-(\sigma_{33}^S)]\sin^2\psi+\langle\tau_\varphi^S\rangle\sin(2\psi)\right\}+\varepsilon_{\varphi 0}^S \tag{5.11}$$

其中，缩写 $\langle\sigma_\varphi^S\rangle,\langle\tau_\varphi^S\rangle$ 和 $\varepsilon_{\varphi 0}^{hkl}$ 为

$$\langle\sigma_\varphi^S\rangle=\langle\sigma_{11}^S\rangle\cos^2\varphi+\langle\sigma_{12}^S\rangle\sin(2\varphi)+\langle\sigma_{22}^S\rangle\sin^2\varphi \tag{5.12}$$

$$\langle\tau_\varphi^S\rangle=\langle\sigma_{13}^S\rangle\cos\varphi+\langle\sigma_{23}^S\rangle\sin\varphi \tag{5.13}$$

$$\varepsilon_{\varphi 0}^{hkl}=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{33}^S\rangle+S_1^{hkl}\left[\left(\sigma_{11}^S\right)+\left(\sigma_{22}^S\right)+\left(\sigma_{33}^S\right)\right] \tag{5.14}$$

为了测定对角线外的应力张量分量, 能用 Dolle H 和 Hauk V(Hart-Tech Mitt，1976) 提出的方法。图 5.2 给出了基于这种方法应力分析的一个例子。对于应变–应力状态，点阵应变既不是 $\sin^2\psi$ 线性函数，也不是 $\sin 2\psi$ 线性函数。常数 a_φ^+ 和 a_φ^- 能从固定角 ψ、给定角 φ 的点阵应变 $\varepsilon_{\varphi\psi>0}^{hkl}$ 和 $\varepsilon_{\varphi\psi<0}^{hkl}$ 获得，即分别在正和负的 ψ 值进行点阵应变测量

$$a_\varphi^+=\frac{1}{2}\left(\varepsilon_{\varphi\psi>0}^{hkl}+\varepsilon_{\varphi\psi<0}^{hkl}\right)=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\langle\sigma_\varphi^S\rangle-\langle\sigma_{33}^S\rangle\right]\sin^2\psi+\varepsilon_{\varphi\psi=0}^{hkl} \tag{5.15}$$

$$a_\varphi^-=\frac{1}{2}\left(\varepsilon_{\varphi\psi>0}^{hkl}+\varepsilon_{\varphi\psi<0}^{hkl}\right)=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\tau_\varphi^S\rangle\sin(2\psi) \tag{5.16}$$

现在对于 a_φ^+(当对 $\sin^2\psi$ 作图) 和 a_φ^-(当对 $\sin 2\psi$ 作图) 都获得了线性关系。注意用引导参数 a_φ^+ 和 a_φ^- 时，应力的切变成分 $\langle\sigma_{13}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{23}^S\rangle$ 是独立于应力张量的其他分量的。在 3 个旋转角 φ=0°、90° 和 45° 情况和在几对正和负的 ψ 角情况下测量点阵应变。然后，将 a_φ^+ 对 $\sin^2\psi$ 作图得到一条直线 (图 5.2)，斜率 A_φ^+ 能写为

$$A_\varphi^+=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\frac{\langle\sigma_{11}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle}{2}+\frac{\langle\sigma_{11}^S\rangle-\langle\sigma_{22}^S\rangle}{2}\cos(2\varphi)+\langle\sigma_{12}^S\rangle\sin(2\varphi)-\langle\sigma_{33}^S\rangle\right] \tag{5.17}$$

在特殊的 φ 角 (等于 0°，90° 和 45°) 下的斜率 $A_{0°}^+,A_{90°}^+$ 和 $A_{45°}^+$，对四个未分量 $\langle\sigma_{11}^S\rangle,\langle\sigma_{22}^S\rangle,\langle\sigma_{33}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$ 有 3 个方程。分量 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$ 能直接从式 (5.18) 计算

$$\langle\sigma_{12}^S\rangle=\frac{1}{\frac{1}{2}S_2^{hkl}}\left(A_{45°}^+-\frac{A_{0°}^++A_{90°}^+}{2}\right) \tag{5.18}$$

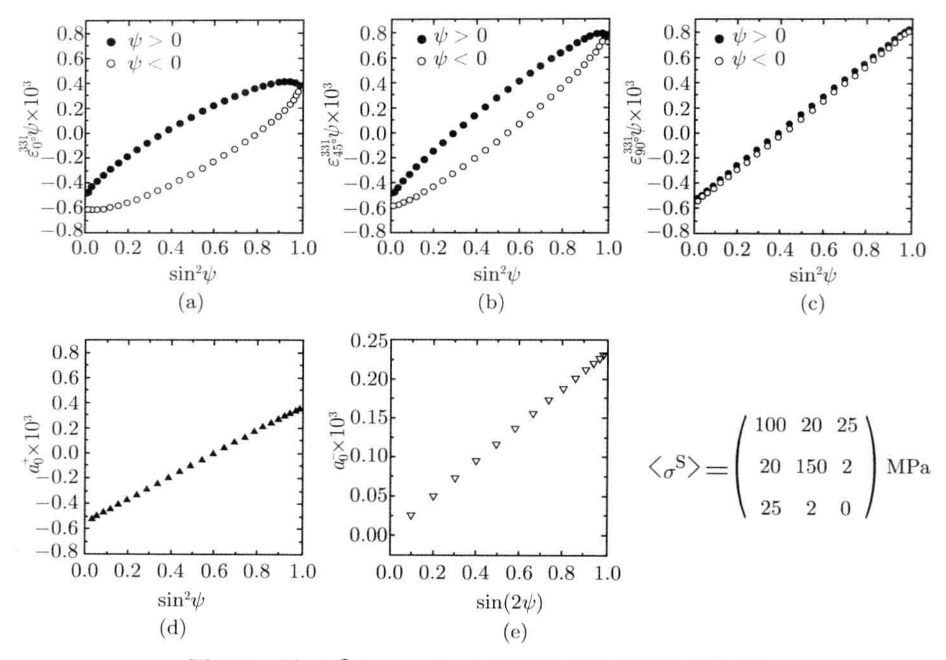


图 5.2 用 $\sin^2\psi - \sin(2\psi)$ 方法的应力分析计算实例

(宏观弹性各向同性铜试样，用机械应力张量施加应力状态)

(a)φ=0°; (b) φ=45°; (c) φ=90°; 应力张量的分量能根据 $a^+_\phi \sim \sin^2\psi$(d) 和 $a^-_\phi \sim \sin 2\psi$(e) 的斜率获得

对于其他 3 个未知分量，需要一附加的方程，由式 (5.14) 提出。点阵应变 $\varepsilon^{hkl}_{\varphi 0°}$ 是 $\psi = 0°$ 时测量的，它由几个 φ 角下测量的平均值而得知。从式 (5.14) 和量 $A^+_{0°}$、$A^+_{90°}$(式 (5.17)) 得到

$$\langle \sigma^S_{33} \rangle = \frac{1}{(1/2)S^{hkl}_2 + 3S^{hkl}_1} \left[\varepsilon^{hkl}_{\varphi 0°} - \frac{S^{hkl}_1}{(1/2)S^{hkl}_2} \left(A^+_{0°} + A^+_{90°} \right) \right] \tag{5.19}$$

$$\langle \sigma^S_{11} \rangle = \frac{A^+_{0°}}{(1/2)S^{hkl}_2} + \langle \sigma^S_{33} \rangle \tag{5.20}$$

$$\langle \sigma^S_{22} \rangle = \frac{A^+_{90°}}{(1/2)S^{hkl}_2} + \langle \sigma^S_{33} \rangle \tag{5.21}$$

切应力 $\langle \sigma^S_{12} \rangle$ 和 $\langle \sigma^S_{23} \rangle$ 可从 $\langle \tau^S_\varphi \rangle$(式 (5.13)) 导出。

对于 $\varphi = 0°$，$\varphi = 90°$，将 a^-_ϕ 对 $\sin(2\psi)$ 作图得到直线，斜率分别为 $A^-_{0°}$ 和 $A^-_{90°}$，由下面方程可获得 $\langle \sigma^S_{13} \rangle$ 和 $\langle \sigma^S_{23} \rangle$

$$\langle \sigma^S_{13} \rangle = \frac{A^-_{0°}}{(1/2)S^{hkl}_2} \tag{5.22}$$

$$\langle\sigma_{23}^S\rangle = \frac{A_{90^\circ}^-}{(1/2)S_2^{hkl}} \tag{5.23}$$

应该提到，在实际中经常发生两种情形，它们能用上述方法处理：①$\langle\sigma_{33}^S\rangle = 0$，但 $\langle\sigma_{i3}^S\rangle = \langle\sigma_{3i}^S\rangle \neq 0$ 的三轴情况 (i=1, 2)；注意在这种情况下，$\psi = 0^\circ$ 时的绝对应变 $\varepsilon_{\varphi,0^\circ}^{hkl}$ 是不必要的 (参考式 (5.19))。②$\langle\sigma_{33}^S\rangle = 0$，但 $\langle\sigma_{i3}^S\rangle = \langle\sigma_{3i}^S\rangle \neq 0$ 的三轴情况 (i=1, 2)，且与平面内的方向相关的主轴已知；注意在这种情况下，ψ=0° 时的绝对应变 $\varepsilon_{\varphi,0^\circ}^{hkl}$ 也是不必要的 (参考式 (5.19))，在 $\varphi = 45^\circ$ 处理也是不必要的 (参考式 (5.18))。

当非零应力张量分量数目减少，上面描述的一般方法可简化。一般三轴情况 (6 个非零应力张量分量) 可能作如下简化：

(1) 主轴已知的三轴，3 个非零应力张量分量。

(2) 主轴已知的双轴，3 个非零应力张量分量。

(3) 主轴已知的双轴，2 个非零应力张量分量。

(4) 两轴，旋转对称，1 个非零应力张量分量。

(5) 单轴，1 个独立的非零应力张量分量。

在下面，这些方法均属于 $\sin^2\psi$ 方法的变化，因为在这些情况下，点阵应变对 $\sin^2\psi$ 作图满足应力方向的要求，无需三轴应力状态的特殊量。

5.3.2 单个 *hkl* 反射中 $\sin^2\psi$ 方法：三轴主应力状态分析

对于三轴主应力状态，未知的应力张量分量是 $\langle\sigma_{11}^S\rangle\left(=\langle\sigma_{11}^P\rangle\right)$, $\langle\sigma_{22}^S\rangle\left(=\langle\sigma_{22}^P\rangle\right)$ 和 $\langle\sigma_{33}^S\rangle\left(=\langle\sigma_{33}^P\rangle\right)$。应变–应力关系 (式 (5.9)) 简化为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} =& \frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\cos^2\varphi\langle\sigma_{11}^S\rangle + \sin^2\varphi\langle\sigma_{22}^S\rangle - \langle\sigma_{33}^S\rangle\right]\sin^2\psi \\ &+ S_1^{hkl}[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle + \langle\sigma_{33}^S\rangle] + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{33}^S\rangle\end{aligned} \tag{5.24}$$

对于 $\varphi = 0^\circ$，式 (5.24) 变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{0^\circ\psi}^{hkl} =& \frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle - \langle\sigma_{33}^S\rangle\right]\sin^2\psi \\ &+ S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle + \langle\sigma_{33}^S\rangle\right] + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{33}^S\rangle\end{aligned} \tag{5.25}$$

对于 $\varphi = 90^\circ$，式 (5.24) 变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{90^\circ\psi}^{hkl} =& \frac{1}{2}S_2^{hkl}[\langle\sigma_{22}^S\rangle - \langle\sigma_{33}^S\rangle]\sin^2\psi \\ &+ S_1^{hkl}[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle + \langle\sigma_{33}^S\rangle] + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{33}^S\rangle\end{aligned} \tag{5.26}$$

对于 $\psi = 0°$

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = S_1^{hkl}[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle + \langle\sigma_{33}^S\rangle] + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{33}^S\rangle \tag{5.27}$$

点阵应变在固定的 hkl 反射、几个倾角 ψ、$\varphi = 0°$ 和 $90°$ 两个旋转角度下测量。斜率 $A_{0°}$ 和 $A_{90°}$ 分别从 $\varepsilon_{0°}^{hkl}$ 和 $\varepsilon_{90°}^{hkl}$ 对 $\sin^2\psi$ 作图 (式 (5.25) 和式 (5.26)) 获得的直线取值，对于应力 $\langle\sigma_{11}^S\rangle, \langle\sigma_{22}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{33}^S\rangle$ 存在两个方程。对于 3 个应力分量测量的第 3 个方程从 $\varepsilon_{\varphi 0°}^{hkl}$ 获得，即在 $\psi = 0°$(式 (5.27)) 测量，实际中优先考虑在几个 φ 角上测量的平均值。对于 3 个主应力分量可解 3 个方程，得出

$$\langle\sigma_{33}^S\rangle = \frac{1}{(1/2)S_2^{hkl} + 3S_1^{hkl}}\left[\varepsilon_{\varphi 0°}^{hkl} - (A_{0°} + A_{90°})\right] \tag{5.28}$$

$$\langle\sigma_{11}^S\rangle = \frac{A_{0°}}{(1/2)S_2^{hkl}} + \langle\sigma_{33}^S\rangle \tag{5.29}$$

$$\langle\sigma_{22}^S\rangle = \frac{A_{90°}}{(1/2)S_2^{hkl}} + \langle\sigma_{33}^S\rangle \tag{5.30}$$

5.3.3 单个 hkl 反射中 $\sin^2\psi$ 方法：两轴应力状态分析

对于平面应力状态，两个主轴是未知的，但其一定在样品表面的平面内。其应力分量是 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$、$\langle\sigma_{22}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$，垂直于表面的应力 $\langle\sigma_{33}^S\rangle$=0，因此式 (5.9) 变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} =& \frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\cos^2\varphi\langle\sigma_{11}^S\rangle + \sin(2\varphi)\langle\sigma_{12}^S\rangle + \sin^2\varphi\langle\sigma_{22}^S\rangle\right]\sin^2\psi \\ &+ S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle\right]\end{aligned} \tag{5.31}$$

当 φ=0° 时，式 (5.31) 变为

$$\varepsilon_{0°\psi}^{hkl} = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{11}^S\rangle\sin^2\psi + S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle\right] \tag{5.32}$$

当 φ=90° 时，式 (5.31) 变为

$$\varepsilon_{90°\psi}^{hkl} = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{22}^S\rangle\sin^2\psi + S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle\right] \tag{5.33}$$

当 φ=45° 时，式 (5.31) 变为

$$\varepsilon_{45°\psi}^{hkl} = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\frac{\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle}{2} + \langle\sigma_{12}^S\rangle\right]\sin^2\psi + S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle\right] \tag{5.34}$$

通过分别对 $\varphi = 0°, 45°$ 和 $90°$ 在 3 个 $\sin^2\psi$ 作图 (对应式 (5.32)~ 式 (5.34)) 的数据画出直线，导出的斜率存在有 3 个方程组，3 个应力 $\langle\sigma_{11}^S\rangle, \langle\sigma_{22}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$ 能直接用式 (5.29) 和式 (5.30) 计算出 ($\langle\sigma_{33}^S\rangle = 0$)。

5.3.4 单个 hkl 反射中 $\sin^2\psi$ 方法: 两轴主应力状态分析

双轴应力状态，即非零和不等的分量为 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{22}^S\rangle$，垂直于表面的应力分量 $\langle\sigma_{33}^S\rangle$=0。应变 - 应力关系式 (5.9) 变为

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\cos^2\varphi\langle\sigma_{11}^S\rangle+\sin^2\varphi\langle\sigma_{22}^S\rangle\right]\sin^2\psi+S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle\right] \tag{5.35}$$

在这种情况下，两组测量必须沿样品平面内的主轴 ($\varphi=0°$ 和 $90°$) 进行。

对于 $\varphi=0°$，式 (5.35) 变为

$$\varepsilon_{0°\psi}^{hkl}=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle\right]\sin^2\psi+S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle\right] \tag{5.36}$$

对于 $\varphi=90°$，式 (5.35) 变为

$$\varepsilon_{90°\psi}^{hkl}=\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\langle\sigma_{22}^S\rangle\right]\sin^2\psi+S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle\right] \tag{5.37}$$

在 $\varphi=0°$ 和 $90°$ 以及几个 ψ 角下进行点阵应变。分别将 $\varepsilon_{0°\psi}^{hkl}$ 和 $\varepsilon_{90°\psi}^{hkl}$ 对 $\sin^2\psi$ 作图获得直线，主应力 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{22}^S\rangle$ 从斜率得到。

5.3.5 单个 hkl 反射中 $\sin^2\psi$ 方法: 旋转对称两轴应力状态分析

对于旋转对称两轴应力状态，应力张量的非零分量 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$=$\langle\sigma_{22}^S\rangle$=$\langle\sigma_{||}^S\rangle$, 垂直于表面的应力分量 $\langle\sigma_{33}^S\rangle$=0。一般的应变–应力关系式 (5.9) 简化为

$$\varepsilon_{\psi}^{hkl}=\left(2S_1^{hkl}+\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi\right)\langle\sigma_{||}^S\rangle \tag{5.38}$$

点阵应变在几个 ψ 角下测量。当 ε_{ψ}^{hkl} 对 $\sin^2\psi$ 作图时，获得一直线，应力 $\langle\sigma_{||}^S\rangle$ 能从斜率导出。

5.3.6 单个 hkl 反射中 $\sin^2\psi$ 方法: 单轴应力状态分析

对于单轴应力状态，仅一个非零应力张量分量是 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$。一般的应变–应力关系式 (5.9) 简化为

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=S_1^{hkl}\langle\sigma_{11}^S\rangle+\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle\cos^2\varphi\right] \tag{5.39}$$

应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 在几个 ψ 角下测量。当 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 对 $\sin^2\psi$ 作图，获得一条直线，应力 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 能从其斜率求得。

直到现在为止，所讨论的衍射应力分析都是对三轴情况，以及最多在 3 个不同 φ 角上的不同简化应用，即对改变应变测量方向 ψ 角是主要的。下面将介绍用 φ 角的变化来改变应变测量方向应力分析的两种方法。

5.3.7 单个 hkl 反射中 φ 积分法：三轴应力状态分析

式 (5.6) 中的应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 是具有周期为 2π 的函数，能表达为 φ(高至第二级) 的 Fourier 级数，即

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=\sum_{n=0}^{2}[A_n(\psi)\cos n\varphi+B_n(\psi)\sin n\varphi] \tag{5.40}$$

Fourier 系数

$$A_0(\psi)=(\varepsilon_{11}^S+\varepsilon_{22}^S)\sin^2\psi+2\varepsilon_{33}^S\cos^2\psi \tag{5.41}$$

$$A_1(\psi)=\varepsilon_{33}^S\sin 2\psi \tag{5.42}$$

$$A_2(\psi)=\frac{1}{2}(\varepsilon_{11}^S-\varepsilon_{22}^S) \tag{5.43}$$

$$B_1(\psi)=\varepsilon_{23}^S\sin 2\psi \tag{5.44}$$

$$B_2(\psi)=\varepsilon_{12}^S\sin^2\psi \tag{5.45}$$

因此，Fourier 系数 $A_n(\psi)$ 和 $B_n(\psi)$ 能用式 (5.40) 从固定 ψ 角和 $0\sim 2\pi$ 的 φ 角方法测得的应变值 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 的 Fourier 变换来计算，即

$$A_n(\psi)=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}\cos(n\varphi)\mathrm{d}\varphi \tag{5.46}$$

$$B_n(\psi)=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}\sin(n\varphi)\mathrm{d}\varphi \tag{5.47}$$

至少两个 ψ 角可用式 (5.46) 和式 (5.47) 确定，应变张量的所有 6 个独立分量 ε_{ij}^S 都能从式 (5.41)~ 式 (5.47) 计算。应力张量的全部分量 σ_{ij}^S 能用胡克定律 (见方程 (5.1)，带有下标 S_1^{hkl} 和 S_2^{hkl} 的 S_1 和 S_2) 计算。

$$\langle\sigma_{ij}^S\rangle=\frac{1}{(1/2)S_2^{hkl}}\left[\varepsilon_{ij}^S+\frac{-S_1^S}{(1/2)S_2^{hkl}+3S_1^{hkl}}\left(\varepsilon_{11}^S+\varepsilon_{22}^S+\varepsilon_{33}^S\right)\delta_{ij}\right] \tag{5.48}$$

结果的可靠性能用对多余两个 ψ 的测量来改进，而不是直接解方程 (5.41)~ 方程 (5.47)，最小二乘法优化手续必须接受应变张量分量的测定。

5.3.8 单个 hkl 反射中 $\cos^2\varphi$ 法：双轴应力状态分析

用 $(1-\cos^2\varphi)$ 代替式 (5.35) 中的 $\cos^2\varphi$，对所考虑的应力状态，式 (5.9) 的简化变为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=&\frac{1}{2}S_2^{hkl}\left[\cos^2\varphi(\langle\sigma_{11}^S\rangle-\langle\sigma_{22}^S\rangle)+\sin(2\varphi)\langle\sigma_{12}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle\right]\sin^2\psi\\&+S_1^{hkl}[\langle\sigma_{11}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle]\end{aligned} \tag{5.49}$$

对于固定的 ψ 角，参数 C_ψ^+ 和 C_ψ^- 由应变 $\varepsilon_{\varphi>0,\psi}^{hkl}$ 和 $\varepsilon_{\varphi<0,\psi}^{hkl}$ 决定，$|\varphi|$ 为常数，即分别在正和负的 φ 角测量。

$$
\begin{aligned}
C_\psi^+ &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{\varphi>0,\psi}^{hkl} + \varepsilon_{\varphi<0,\psi}^{hkl}) \\
&= \frac{1}{2}S_2^{hkl}[\langle\sigma_{11}^S\rangle - \langle\sigma_{22}^S\rangle]\sin^2\psi\cos^2\varphi + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{22}^S\rangle\sin^2\psi \\
&\quad + S_1^{hkl}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle\right]
\end{aligned}
\tag{5.50}
$$

$$
C_\psi^- = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\varphi>0,\psi}^{hkl} - \varepsilon_{\varphi<0,\psi}^{hkl}) = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\langle\sigma_{12}^S\rangle\sin^2\psi\sin(2\varphi) \tag{5.51}
$$

这里的切应力分量 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$ 是独立于其他应力分量处理的。

对于固定的 ψ 值和给定的反射 hkl, 点阵应变用正和负的几对 φ 测量。然后，将 C_ψ^+ 对 $\cos^2\varphi$ 作图得一直线 (图 5.3a), 斜率和与 C_ψ^+ 轴的截距 I_ψ^+, 对应力分量 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{22}^S\rangle$ 提供了两个方程，两方程的解为

$$
\langle\sigma_{11}^S\rangle = \frac{1}{2S_1^{hkl} + (1/2)S_2^{hkl}\sin^2\psi}\left(I_\psi^+ - \frac{C_\psi^+ S_1^{hkl}}{(1/2)S_2^{hkl}\sin^2\psi}\right) \tag{5.52}
$$

$$
\langle\sigma_{22}^S\rangle = \frac{C_\psi^+}{(1/2)S_2^{hkl}\sin^2\psi} + \langle\sigma_{22}^S\rangle \tag{5.53}
$$

C_ψ^- 对 $\sin(2\varphi)$ 作图得一直线，应力 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$ 能从斜率求得。在这种情况下，应力状态是主双轴应力状态，C_ψ^- 对 $\sin(2\varphi)$ 作图是多余的，因为 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$=0。

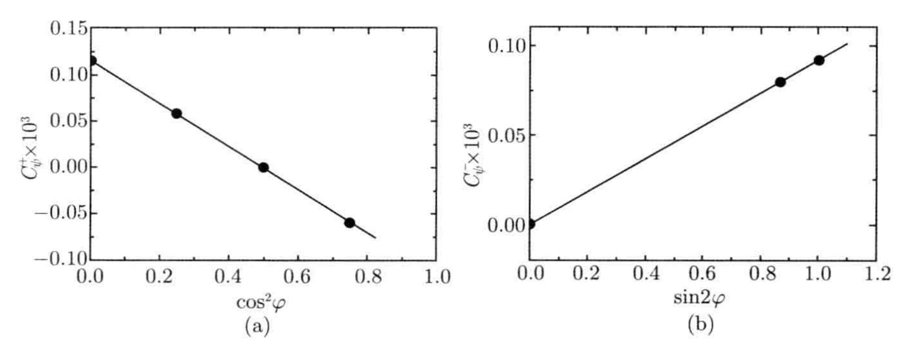


图 5.3　用 $\cos^2\varphi$ 法作应力分析：计算实例

(a)C_ψ^+ 对 $\cos^2\varphi$ 作图；(b)C_ψ^- 对 $\sin(2\varphi)$ 作图。承受机械应力状态为 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$=100MPa、$\langle\sigma_{22}^S\rangle$=150MPa 和 $\langle\sigma_{12}^S\rangle = \langle\sigma_{21}^S\rangle$=20MPa 的宏观弹性各向同性铜试样 (其他分量为零)

5.4　多重 hkl 反射法

用不同的反射 hkl(用不同的布拉格角 θ^{hkl}) 测量点阵应变，点阵应变测量的方

向不随衍射仪中倾斜试样而变化。这对于固定 (小) 的 X 射线入射角的掠入射衍射的应用是重要的，同时对能安装在衍射仪中但无倾斜的大样品也是重要的。

然而，在试样可能倾斜的情况下，可应用下面的方法。

5.4.1 多重 hkl 反射中 $g(\psi, hkl)$ 方法：双轴应力状态分析

对不同反射 hkl 的点阵应变测量来评价应力时，不得不涉及应变 ε_{ψ}^{hkl} 对 hkl 的依赖关系，必须改进 $\sin^2\psi$ 作图。式 (5.31)(双轴应力状态，式 (5.9) 的简化) 能按下述重新描述

$$g(\psi, hkl) = \frac{(1/2)S_2^{hkl}}{S_1^{hkl}} \sin^2\psi \tag{5.54}$$

因此，对于 φ=0° 时

$$\frac{\varepsilon_{0^\circ\psi}^{hkl}}{S_1^{hkl}} = g(\psi, hkl)\langle\sigma_{11}^S\rangle + [\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle] \tag{5.55}$$

对于 φ=90° 时

$$\frac{\varepsilon_{90^\circ\psi}^{hkl}}{S_1^S} = g(\psi, hkl)\langle\sigma_{22}^S\rangle + [\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle] \tag{5.56}$$

对于 φ=45° 时

$$\frac{\varepsilon_{45^\circ\psi}^{hkl}}{S_1^S} = g(\psi, hkl)\left[\frac{\langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle}{2} + \langle\sigma_{12}^S\rangle\right] + \langle\sigma_{11}^S\rangle + \langle\sigma_{22}^S\rangle \tag{5.57}$$

对于一个或几个反射 hkl 和一个或几个 ψ 角的情况，在 $\varphi = 0°$，90° 和 45° 三种角度下测量应变。应力 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{22}^S\rangle$ 分别直接从 $\frac{\varepsilon_{90^\circ\psi}^{hkl}}{S_1^S}$ 和 $\frac{\varepsilon_{45^\circ\psi}^{hkl}}{S_1^S}$ 对 $g(\psi, hkl)$ 作图获得直线的斜率得到 (图 5.4 的例子)，切应力 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$ 从 $\frac{\varepsilon_{45^\circ\psi}^{hkl}}{S_1^S}$ 对 $g(\psi, hkl)$ 作图获得的直线的斜率计算得到。这种射应力分析方法由 Vermeulen 在 2002 年提出 (Mater. Sci. Forum.,404-407:35-40)。

对于 $\langle\sigma_{12}^S\rangle$=0 的双轴主应力状态，上述方法直接简化是可能的。在这种情况下，对 $\varphi = 0°$ 和 90° 用一个或几个反射 hkl 和几个 ψ 角测量足以进行 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{22}^S\rangle$ 的测定。

对于旋转对称双轴应力状态，这种方法的简化也是可能的。

5.4.2 多重 hkl 反射中 $f(\psi, hkl)$ 方法：旋转对称双轴应力状态分析

式 (5.38)(式 (5.9)) 对旋转对称双轴应力状态的简化可写为

$$\varepsilon_{\psi}^{hkl} = f(\psi, hkl)\langle\sigma_{||}^S\rangle \tag{5.58}$$

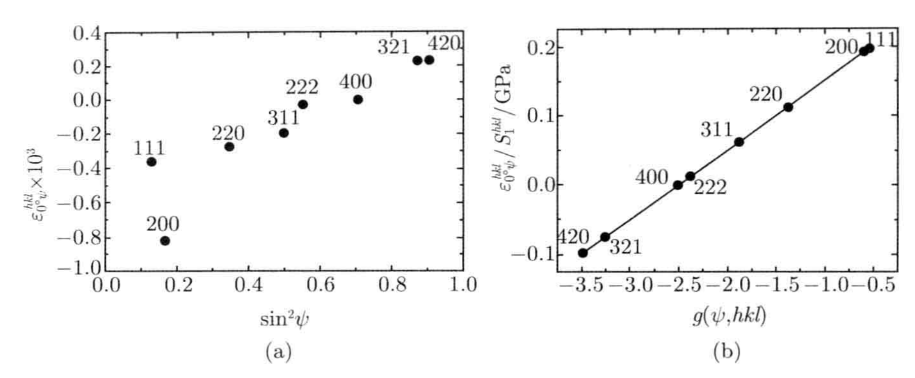


图 5.4　用 $g(\psi, hkl)$ 方法的应力分析计算实例 (111, 200, 220, 311, 222, 400, 331 和 420 反射的应变，宏观弹性各向同性铜试样，承受机械应力状态为 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$=100MPa、$\langle\sigma_{22}^S\rangle$=150MPa 和 $\langle\sigma_{12}^S\rangle = \langle\sigma_{21}^S\rangle$=20MPa，所有其他分量为零)

(a) 经典的 $\varepsilon_{0°\psi}^{hkl} \sim \sin^2\psi$ 作图；(b) $\varepsilon_{0°\psi}^{hkl}/S_1^{hkl} \sim g(\psi, hkl)$ 作图

$$f(\psi, hkl) = 2S_1^S + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi \tag{5.59}$$

作为参考性描述，仅考虑立方材料。在这种情况下，能用点阵常数 a 来表示式 (5.58)。

在一个或几个 ψ 角下用一个或几个反射 hkl 测量应变 ε_ψ^{hkl}，$\varepsilon_\psi^{hkl} \sim f(\psi, hkl)$ 作图得一条直线 (位移 =0)，应力 $\sigma_{||}^S$ 由斜率给出 (图 5.5)。

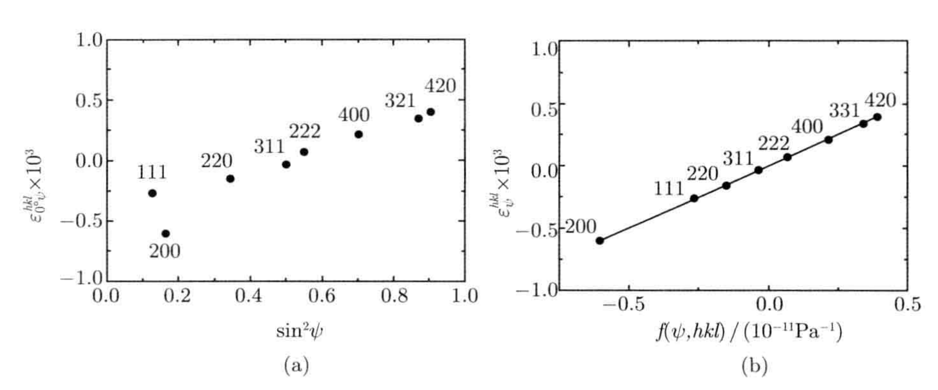


图 5.5　用 $f(\psi, hkl)$ 方法的应力分析计算实例 (111, 200, 220, 311, 222, 400, 331 和 420 反射的应变，宏观弹性各向同性铜试样，承受机械应力状态为 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$=100MPa、$\langle\sigma_{22}^S\rangle = $ 150MPa 和 $\langle\sigma_{12}^S\rangle = \langle\sigma_{21}^S\rangle$=20MPa，所有其他分量为零)

(a) $\varepsilon_{0°\psi}^{hkl} \sim \sin^2\psi$ 作图；(b) $\varepsilon_\psi^{hkl}/S_1^{hkl} \sim f(\psi, hkl)$ 作图

5.5 任何应力状态的一般最小二乘方分析

到这里为止，所描述的所有方法都是公共的，它们用应力张量的分量基于线性回归而获得这样一种方法来设计，从今天的计算能力看来，对于数据评价，线性回归原理是不必要的。利用非线性最小二乘方拟合算法是非常有效的，对下述遵循已知分析表达式测量数据拟合是直接的。因此，对上述方法强有力的变化是用最小二乘方法求从式 (5.9) 计算的点阵应变差 χ^2 的最小化来测定未知的应力张量分量，$\varepsilon_i^{计算}[\langle\sigma^S\rangle, hkl, \psi]$ 和 $\varepsilon_i^{平均}(hkl,\varphi,\psi)$，这里面未知的机械应力张量分量 $\langle\sigma_{ij}^S\rangle$ 是拟合常数

$$\chi^2=\sum_i \omega_i^2[\varepsilon_i^{计算}\left(\langle\sigma^S\rangle, hkl,\varphi,\psi\right)-\varepsilon_i^{平均}(hkl,\varphi,\psi)]^2 \tag{5.60}$$

指数 i 位于所有测量的应变 (对所有在测量中使用不同的 ψ,φ 和 (或)hkl) 和对应的计算应变。这里的 ω_i 是权重因子，它们能用来表示最小化结果中测量应变 $\varepsilon_i^{平均}(hkl,\phi,\psi)$ 的统计关系，并取作为测量应变标准偏离的倒数。这是从测量点阵应变来测定机械应力的最一般的求解方法。这种方法也允许根据给定的 ω_i 值来严格估计被测定应力张量分量的统计误差。

这些方法的主要优点是点阵一般测量方向 φ 和 ψ，且所用的反射数目能同时选择更多的变化，以便与传统的方法作比较。反过来，传统的 $\sin^2\psi\sim\sin 2\psi$ 方法，采用特殊的反射作全部应力张量分析，在 3 个 φ 上的测量是必要的。作为一个例子，一般的最小二乘法分析允许同时用不同反射作点阵应变测量。因此，当所测量点阵应变用 $\sin^2\psi\sim\sin 2\psi$ 方法作全分析被遗漏时，分析还可能是完整的，或者同时增加实验点阵应变的数目，结果可以做得更可靠。未知 5 个应力张量分量，同时对 3 个不同旋转角 (φ) 测量点阵间距数据，如图 5.6 所示。

最一般情况 (必须测定 6 个未知应力张量分量)的简化能用不考虑已知应力张量分量，直接处理为拟合参数，设置这些分量固定。例如，在双轴旋转对称应力状态的情况下，仅保留一个拟合参数：试样平面内的应力 $\langle\sigma_{||}^S\rangle=\langle\sigma_{11}^S\rangle=\langle\sigma_{22}^S\rangle$，而其他应力张量分量可设置为零。图 5.7 给出这种分析的一个例子。

线性回归分析的一个优点是依据线性作图的应力分析结果的简单形象化。如果 $\sin^2\psi$ 作图是线性的，或者处理数据点的数目和所用的倾角范围是足够有效的，其结果容易检查。

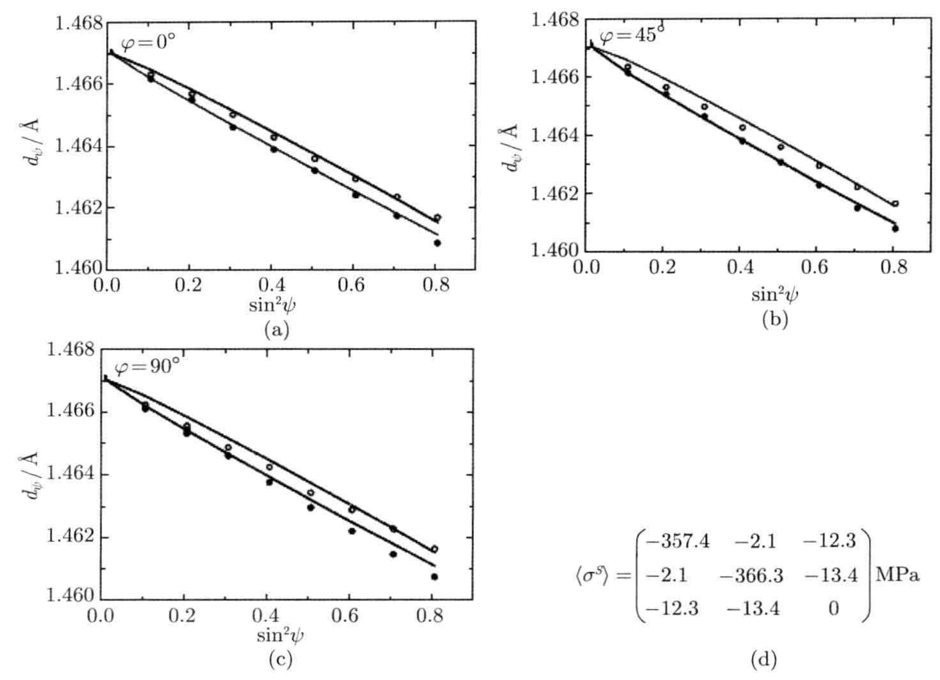


图 5.6　用一般最小二乘方应力分析的实际例子 (宏观弹性各向同性锆合金试样，在 ψ(0°，45° 和 90°) 下测量 013 反射的点阵间距，空心圆为试样正倾斜，实心圆为试样负倾斜。为了拟合基于点阵间距的数据，而不是点阵应变，用独立的应力张量 5 个分量：$\langle\sigma_{11}^S\rangle$、$\langle\sigma_{22}^S\rangle$、$\langle\sigma_{12}^S\rangle$、$\langle\sigma_{13}^S\rangle$、$\langle\sigma_{23}^S\rangle$ 进行拟合，$\langle\sigma_{33}^S\rangle$ 设为零。图中用线条表示计算的点阵应变。013 晶面无应变点阵间距拟合参数结果已用应力张量表示)

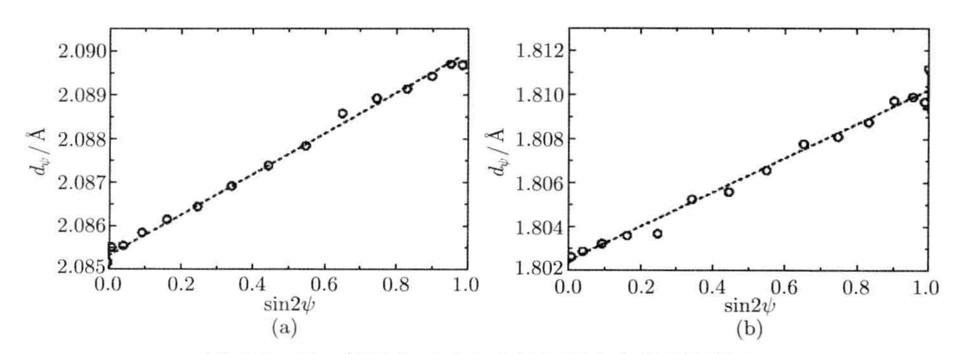


图 5.7　用一般最小二乘方分析的应力分析实际例子

(宏观弹性各向同性铜试样，用物理气相沉积生产大约 0.5μm 厚度无织构的薄膜)

(a) 111 面的点阵间距；(b) 200 面的晶面间距。用一个独立应力张量分量进行拟合：$\langle\sigma_{||}^S\rangle=\langle\sigma_{11}^S\rangle$ (所有其他分量都为零)。为了拟合基于点阵间距数据，而不是点阵一般数据，无应变的 111 和 200 面的无应变点阵间距用作拟合参数，结果是 $\langle\sigma_{11}^S\rangle=\langle\sigma_{22}^S\rangle$=(282±7)MPa。

5.6 所描述方法的注释和评论

在这一节将给出本章所描述方法的某些 (简单) 注释和评论, 这可能对实际进行衍射应力分析是有帮助的。

5.6.1 从测得的点阵间距计算点阵应变

衍射测量$\{hkl\}$点阵平面的面间距能直接用布拉格方程获得, 与此相反，点阵应变采用式 (5.61)

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl}=\frac{d_{\phi\psi}^{hkl}-d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} \tag{5.61}$$

这里的 d_0^{hkl} 是$\{hkl\}$晶面无应变的点阵间距。从方程 (5.61) 有

$$\Delta(\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl})=-\cot(\theta_{\varphi\psi}^{hkl})\Delta(\theta_{\varphi\psi}^{hkl})-\frac{\Delta(d_0^{hkl})}{d_0^{hkl}} \tag{5.62}$$

即误差 (偏离) 能由测量峰位的误差引起，或由使用无应变点阵间距的误差引起。

在无应变点阵间距中的小误差可能应变相当大的误差。由于弹性范围的应变一般非常小 ($<0.1\%$)，必须知道点阵间距的精度优于 0.01%的量级。原理上讲，无应变的点阵间距能用相同材料作为无应变参考样品，在研究条件下进行测量。然而，在实际中可能出现一些问题。例如， FCC 金属无应变粉末是用锉粉和随后退火方法制备的，一般包含有堆垛层错，还会引起测量布拉格峰的漂移。这也许对于化学成分和杂质含量不严格确定的材料而言不重要， 或对于不可能生产出无应变的大块 (粉末) 作为参考样品的包含亚稳相的薄膜不重要。特别是无点阵间距梯度 (非均匀的化学成分) 存在的情况下，应力梯度的探索变得复杂化。

一个表观无应变的点阵间距 d_0^{hkl} 能直接从应变样品来测量，理论上，可从预期应变为零的这些 φ 和 ψ 角下测得的点阵间距给出。如在旋转对称双轴应力状态的情况下，零应变的方向 ψ^*，由 $\sin^2\psi^*=-S_1^{hkl}/[(1/2)S_1^{hkl}]$ 给出 (参考方程 (5.38))。对于更复杂应力状态，无应力方向的详细讨论以及与应力分量的关系 $\langle\sigma_{33}^S\rangle$ 能在 Hauk V 的教科书中找到 (Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods, 1997,Amsterdam:Elsevier，2.11 节)。在仪器存在误差或不精确知道弹性常数的情况下，或弹性常数不精确的情况下，测得的表观无应变点阵常数偏离真实值。 如果点阵间距是在不同载货应力下测量，则不需要弹性常数。无应力方向 ψ^* 和无应变点阵间距 d_0^{hkl} 是由对不同载货应力的$d_{\varphi\psi}^{hkl}\sim\sin^2\psi$作图曲线的交点给出。

衍射线的角位置误差由仪器的像差引起，即使保养很好的衍射仪，由仪器像差引起的峰漂移可能与应力存在引起的峰位漂移在同一量级。某些仪器效应引起峰位置的 ψ 非相关误差, 即峰漂移 (如 2θ 尺度的零补偿 (offset)，支架轴的失调); 其他仪器效应引起峰位置的 ψ 相关误差 (如入射束未准直，试样高度的移动)，既不

是峰的漂移也不是绝对峰位的可靠测量。

在 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 测量中存在两类误差：第一类误差是 ψ 非相关误差 $\Delta_1\left(\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}\right)$，第二类误差是 ψ 相关误差 $\Delta_2\left(\varepsilon_{\varphi,\psi}^{hkl}\right)$。本书中讨论的不同方法对两类误差有不同敏感性。

如果仪器误差 $\Delta\left(\theta_{\varphi\psi}^{hkl}\right)$ 是常数 (如 2θ 尺度的零补偿 (zero-offset)，支架轴的失调)，则仅一个反射 (方程 (5.62) 仅用一个 $\Delta\cot\left(\theta_{\varphi\psi}^{hkl}\right)$)，或在多重反射的情况下，如果 $\Delta\left(\theta_{\varphi\psi}^{hkl}\right)=0$ 和 $\Delta\left(d_0^{hkl}\right)/d_0^{hkl}=$ 常数 (与 hkl 无关)，则仅可能存在常数误差 $\Delta\left(\varepsilon_{\varphi,\psi}^{hkl}\right)$。对立方晶系，无应变点阵间距的误差 $\Delta\left(d_0^{hkl}\right)/d_0^{hkl}$ 是常数 (由晶胞参数的误差给出)，而对于其他晶系 (包括几个晶胞参数) 无应变点阵间距的误差 $\Delta\left(d_0^{hkl}\right)/d_0^{hkl}$ 与反射 hkl 有关。

(1) 测定全应力张量的方法。它包括多于一个反射的方法和 $\cos^2\varphi$ 方法。这些方法必须运用绝对应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 的知识，且这种计算结果对两类仪器误差是敏感的。作为一个例子，对于第 5.3.1 节中描述的方法 (三轴应力状态)，它能从式 (5.18)~ 式 (5.23) 导出，而仅应力张量的静态分量 $\sigma_h=\dfrac{1}{3}\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle+\langle\sigma_{22}^S\rangle+\langle\sigma_{33}^S\rangle\right]$ 的测定必须运用绝对应变 (和绝对峰位) 的知识，相反偏移分量能用应变的变化 (峰位的漂移) 来计算。

如果导致第二类误差 $\Delta\left(\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}\right)$ 的仪器误差不能排除，推荐在分析中对所有 φ,ψ 角 (和多个 hkl 反射) 分别测定一个 (表观) 无应变点阵间距 d_0^{hkl}。这能用同样材料组成无应变参考样品，在同样条件下完成测试。在这种情况下，导致应变必须用式 (5.63) 计算

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}=\frac{d_{\varphi\psi}^{hkl}-d_{0,\varphi\psi}^{hkl}}{d_{0,\varphi\psi}^{hkl}} \tag{5.63}$$

这里，仪器效应引起完全抵消。

(2) 仅用一个反射测定 $\langle\sigma_{33}^S\rangle=0$ 的应力张量的方法。对于可假定 $\langle\sigma_{33}^S\rangle=0$ 的情况，仅用一个特殊的反射方法测定 ($\cos^2\varphi$ 方法除外) 且仅对第二类误差敏感。这些方法不需要绝对应变的知识，相对应变就可满足。应力张量分量不受第一类误差的影响，因为它们是从应变对 ψ(或 ψ 的函数) 作图的斜率来测定的，该斜率不受这类误差的影响。

应该注意的是，如果适当的参数 (如表观无应变点阵间距) 已包括在拟合中，在一般最小二乘方中，第一类误差不起作用。

还应注意，适当选择衍射仪光路能实质上降低倾斜相关的仪器误差。例如，采用平行光束光路在精确应力测定方面优于聚焦光路。

5.6.2 所描述各种方法的特点

注意用单个 ψ 进行 $\cos^2\varphi$ 方法是有价值的。对于应力测定，应变的绝对值是需要的，这里应力是从 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 对 $\sin^2\psi$ 作图的斜率测定的。如果试样的实际无应力

点阵间距不同于理论值，比如，由于杂质使应力值发生误差，基于这个理由，推荐有实验测定无应力值 $d_{0,\varphi\psi}^{hkl}$。

在有 X 射线弹性常数时，为了从 $f(\psi, hkl)$ 和 $g(\psi, hkl)$ 作图的斜率计算应力分量，至少包括两个反射，如果 X 射线弹性常数与研究的样品一致，则允许人们检查作图的线性行为的判据。

为了测定切应力分量，在应力状态的主轴未知的情况下，用改变 $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ 测量的椭圆回归将优于线性回归，因为这种方法较适合于有关的计数统计学。

5.6.3 对掠入射衍射有利的方法

对于掠入射衍射的情况，小的和固定的入射角的约束限制了应力分析的方法的可能应用，情形如下。

(1) 波长固定，用多重反射 hkl 来改变 ψ 角：对于旋转对称双轴应力状态用 $f(\psi, hkl)$ 方法 (5.4.2 节)，对于双轴应力状态用 $g(\psi, hkl)$ 方法 (5.4.1 节)。

(2) hkl 固定，用不同的波长来改变 ψ 角：对于平面应力状态用 $\cos^2\varphi$ 方法 (5.3.8 节)，对于三轴应力状态用 φ 积分法 (5.3.7 节)。

5.7 张量计算的 ψ 角倾斜 Dolle-Hauk 方法

前面 5.3.1 节和图 5.2 已提到 Dolle-Hauk 方法，已表明 $d \sim \sin^2\psi$ 或 $\varepsilon \sim \sin^2\psi$ 呈线性关系是基本关系

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \varepsilon_{ij}\left[(\varphi, \psi), \{hkl\}\right] m_i m_j \tag{5.64}$$

的一种特殊情况。该式或式 (3.3) 可写成

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \varepsilon'_{33} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = A + B\sin^2\psi + C\sin\psi\cos\psi \tag{5.65}$$

$$\begin{cases} A = \varepsilon_{33} \\ B = \varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi - \varepsilon_{33} + (\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21})\sin\varphi\cos\varphi \\ C = (\varepsilon_{13} + \varepsilon_{31})\cos\varphi + (\varepsilon_{23} + \varepsilon_{32})\sin\varphi \end{cases} \tag{5.66}$$

其几何解释由图 5.8 给出。在不存在切变分量的情况下可获得有用的 $\sin^2\psi$ 定律。因此，X 射线应力分析中介绍 ψ 分裂和全部应变张量的测定。应变张量的实际计算是 Dolle-Hauk 提出和发展的。

$d_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 关系必须经过在垂直于试样的剖面内和三个方位角 $\varphi = 0°, 45°, 90°$ 位置测量，有时还附加 $\varphi = -45°$。ε_{ij} 和 ε_{ik} 的结合能用 $d \sim \sin^2\psi$ 测量来测定，这能在图 5.9 中看到。应力 σ_{ik} 能用胡克定律或式 (3.53) 计算。为了计算 σ_{33}，准确的 d_0 是必要的。用这种方法能测定全部应力张量，现把有关的关系式总结如下。

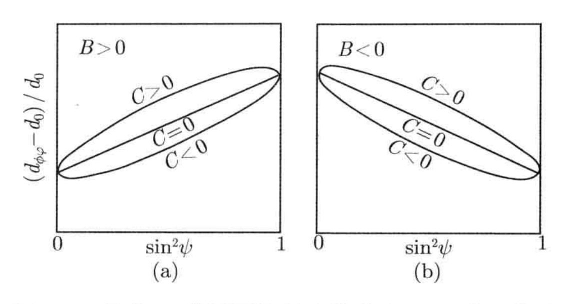


图 5.8　具有 ψ 分裂可能的点阵应变 $\sim \sin^2\psi$ 分布

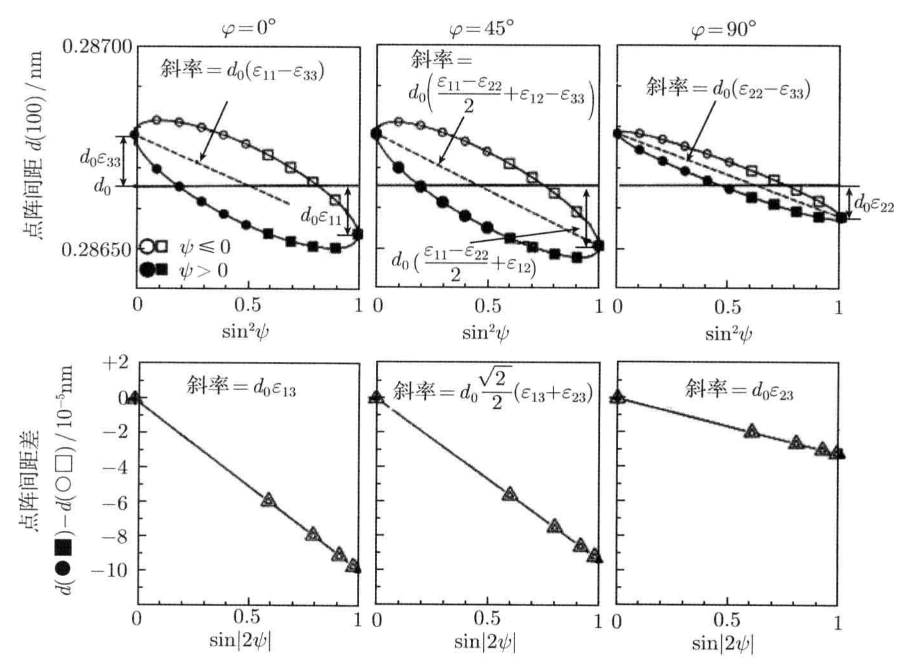


图 5.9　应变张量计算的原理：Dolle-Hauk 方法 (样品：铁素体钢)

在 $d\sim\sin^2\psi$ 关系图中 (图 5.9)，$\varphi=0°, 45°$ 和 $90°$ 时的斜率 M 和截距 I 分别为

$$\begin{aligned} M_{0°\psi} &= d_0(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}) \\ I_{0°\psi,d>d_0} &= d_0\varepsilon_{33} \\ I_{0°\psi,d<d_0} &= d_0\varepsilon_{11} \end{aligned} \tag{5.67}$$

$$\begin{aligned} M_{45°\psi} &= d_0\left(\frac{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}}{2}+\varepsilon_{12}-\varepsilon_{33}\right) \\ I_{45°,¡d_0} &= d_0\left(\frac{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}}{2}+\varepsilon_{12}\right) \end{aligned} \tag{5.68}$$

$$M_{90^\circ\psi} = d_0(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33})$$
$$I_{90^\circ d<d_0} = d_0\varepsilon_{22} \tag{5.69}$$

在点阵间距差 $(d_{\varphi,\psi>0} - d_{\varphi,\psi\leqslant 0}) = \Delta d \sim \sin|2\psi|$ 作图中是斜率分别为

$$\begin{aligned} M_{0^\circ\psi,\Delta d} &= d_0\varepsilon_{13} \\ M_{45^\circ\psi,\Delta d} &= d_0\frac{\sqrt{2}}{2}(\varepsilon_{13} + \varepsilon_{23}) \\ M_{90^\circ\psi,\Delta d} &= d_0\varepsilon_{23} \end{aligned} \tag{5.70}$$

由式 (5.67) 和式 (5.69) 求得 3 个主应变 ε_{11}、ε_{22} 和 ε_{33}；代入式 (5.68) 求得 ε_{12}，从式 (5.70) 求得 ε_{13} 和 ε_{23}，至此应变张量的 6 个分量全部求得。再代入式 (3.53)，应力张量的 6 个分量即可求得。

这种计算方法的优点是使用测定的 $d \sim \sin^2\psi$ 和 $\Delta d \sim \sin(2\psi)$ 关系的线性回归分析；对 $\psi > 0$ 和 $\psi < 0$ 平均 d 的计算，误差易于测定，实验过程也易于检查，特别是用外推所有 $d_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 关系，必须在 $d_{\varphi,\psi=0}$ 这一点交汇。还能计算主应力分量的倾角 $\Delta\psi$，如果 ε_{33} 和 ε_{13} 为非零值，下面方程成立

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\arctan\left(-\frac{2\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}}\right) = \frac{1}{2}\arctan\left(-\frac{2\sigma_{13}}{\sigma_{11} - \sigma_{33}}\right) \tag{5.71}$$

这里存在类似于摩尔 (Mohr) 应力圆的应变圆，并有

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) - r \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) + r \\ r^2 &= \frac{1}{4}(\varepsilon_{33} - \varepsilon_{11})^2 + \varepsilon_{13}^2 \end{aligned} \tag{5.72}$$

由于这种方法在国际上广泛应用，也发表了大量计算应力的实验结果。

5.8 衍射 (X 射线) 弹性常数的测定

5.8.1 在平面应力状态下测定

从式 (5.9) 得

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} =& \frac{1+\nu}{E}\sin^2\psi\left[\langle\sigma_{11}^S\rangle\cos^2\varphi + \langle\sigma_{22}^S\rangle\sin^2\varphi\right] - \frac{\nu}{E}\left(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S\right) \\ =& \frac{1+\nu}{E}\cdot\sigma_\varphi\cdot\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \end{aligned} \tag{5.73}$$

图 5.10 给出 $\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 的关系图, 由此可得直线的斜率为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_{\varphi\psi}}{\partial \sin^2\psi} &= M_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_\varphi \\ \sigma_\varphi &= \frac{E}{1+\nu}M_{\varphi\psi} \end{aligned} \tag{5.74}$$

当 $\varepsilon_{\varphi\psi} = 0$ 时

$$\sin^2\psi = \frac{\nu}{1+\nu}\cdot\frac{\sigma_1+\sigma_2}{\sigma_\varphi} \tag{5.75}$$

当 $\sin^2\psi = 0$ 时

$$\varepsilon_{\varphi 0} = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1+\sigma_2) \tag{5.76}$$

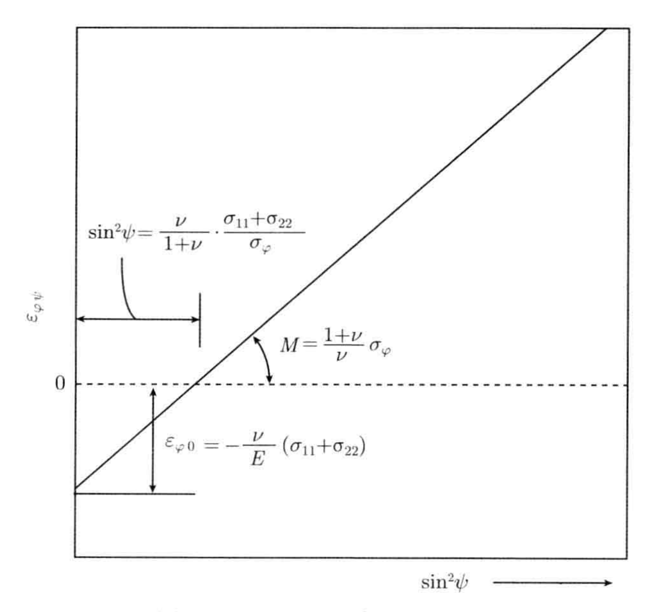


图 5.10　$\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 的关系图

在张应力的情况下, 设 $\varphi = 0$, 则 $\sigma_\varphi = \sigma_{11} = \sigma, \sigma_{22} = 0$, 则有

$$\varepsilon_{0\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma\cdot\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}\sigma \tag{5.77}$$

当 $\varepsilon_{0\psi} = 0$ 时，则有

$$\begin{aligned} \sin^2\psi &= \frac{\nu}{1+\nu} \\ \frac{\partial}{\partial\sigma}\left[\frac{\partial\varepsilon_{\varphi\psi}}{\partial\sin^2\psi}\right] &= \frac{1+\nu}{E} \end{aligned} \tag{5.78}$$

联立式 (5.78) 可求得弹性常数 E 和 ν，于是可计算 X 射线弹性常数 $-S_1$ 和 $S_2/2$。

5.8.2 在单轴应力状态下测定

在单轴应力状态下，$\sigma_{33} \neq 0, \sigma_{11} = \sigma_{22} = 0$，于是有

$$\varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33}\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}\sigma_{33} \tag{5.79}$$

对 $\sin^2\psi$ 求偏导，得

$$\frac{\partial\varepsilon_\psi}{\partial\sin^2\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} \tag{5.80}$$

当 $\varepsilon_\psi = 0$ 时，式 (5.79) 变为

$$\sin^2\psi = \frac{\nu}{1+\nu} \tag{5.81}$$

再对 σ_{33} 求偏导，得

$$\partial\frac{\partial}{\sigma_{33}}\left(\frac{\partial\varepsilon_\psi}{\partial\sin^2\psi}\right) = \frac{1+\nu}{E} \tag{5.82}$$

几个应力下的 $\varepsilon_\psi \sim \sin^2\psi$ 关系曲线，如图 5.11 所示。从图可清楚看到，在 $\varepsilon_\psi = 0$ 处，$\sin^2\psi = \dfrac{1+\nu}{\nu}$ 为常数，试样对应不同应力值得到的直线在 P 点相交。由此求得 P 点就可得到 ν 值。从 $\varepsilon_\psi \sim \sin^2\psi$ 图还可求得每个应力下 σ_i 的直线斜率 $\partial\varepsilon_\psi/\partial\sin^2\psi$。用 $(\partial\varepsilon_\psi/\partial\sin^2\psi) \sim \sigma$ 作图求出斜率 $\partial\dfrac{\partial}{\sigma_i}\left(\dfrac{\partial\varepsilon_\psi}{\partial\sin^2\psi}\right)$(图 5.12)。联立式 (5.81) 和式 (5.82) 即可求得 E 和 v，进一步可求得 S_1 和 S_2。表 5.1 给出六种材料的 X 射线弹性常数数据。

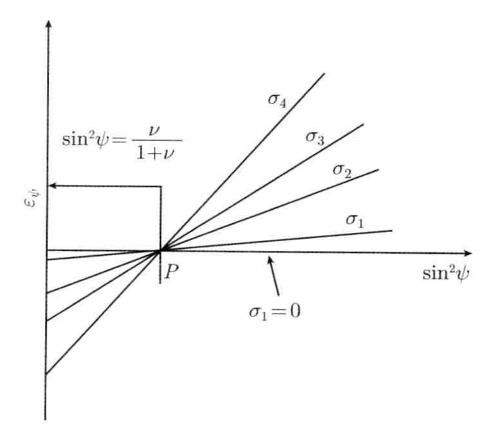


图 5.11 在不同单轴应力下的 $\varepsilon_\psi \sim \sin^2\psi$ 曲线关系

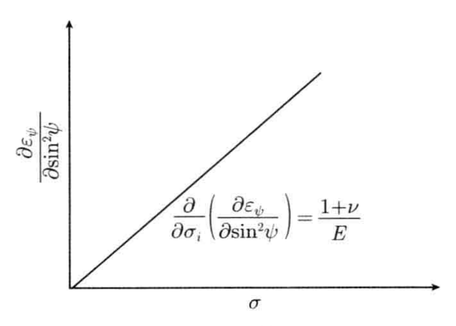


图 5.12　$(\partial\varepsilon_\psi/\partial\sin^2\psi)\sim\sigma$ 曲线

表 5.1　六种材料 X 射线弹性常数数据

材料	辐射	*hkl*	$-S_1$/ (10^{-6}MPa)	$S_2/2$/(10^{-6}MPa)
铁，铁素体–珠光体，铁基材料	Ti-K_α	{200}	1.89	7.67
	Cr-K_α	{211}	1.25	5.76
	Fe-K_α	{220}	1.25	5.76
	Co-K_α	{211}	1.25	5.76
	Cu-K_α	{310}	1.66	6.98
		{222}	1.04	5.12
	Mo-K_α	{732}+{651}	1.34	6.05
残余奥氏体，奥氏体，铁基材料	Ti-K_α	{111}	1.28	5.21
		{200}	2.40	8.56
	Cr-K_β	{311}	1.87	6.98
	Cr-K_α	{220}	1.56	6.05
	Mn-K_α	{311}	1.87	6.98
	Fe-K_α	{311}	1.87	6.98
	Cu-K_α	{222}	1.28	5.21
		{420}	1.86	6.95
		{331}	1.48	5.81
	Mo-K_α	{844}	1.56	6.05
铝，铝基材料	Ti-K_α	{220}	4.97	19.07
	Cr-K_α	{222}	4.79	18.56
	Fe-K_α	{400}	5.51	20.60
	Co-K_α	{420}	5.17	19.62
	Cu-K_α	{331}	4.92	18.93
		{111}	4.79	18.65
		{511}+{333}	5.22	19.77
	Mo-K_α	{422}	4.97	19.07
		{880}	4.97	19.07
		{1111}+{775}	5.15	19.57
		{1042}	5.20	19.75

续表

材料	辐射	*hkl*	$-S_1/$ (10^{-6}MPa)	$S_2/2/$(10^{-6}MPa)
铜，铜基材料	Ti-K_α	{111}	2.02	8.52
		{200}	3.75	13.71
	Fe-K_α	{222}	2.02	8.52
	Co-K_α	{400}	3.75	13.71
	Cu-K_α	{420}	2.92	11.22
		{331}	2.33	9.44
	Mo-K_α	{844}	2.45	9.82
镍，镍基材料	Ti-K_α	{200}	1.99	8.14
	Cr-K_α	{220}	1.24	5.88
	Fe-K_α	{222}	1.01	5.20
	Cu-K_α	{420}	1.48	6.61
		{331}	1.17	5.68
	Mo-K_α	{844}	1.24	5.88
钛，钛基材料	Ti-K_α	{110}	2.94	11.98
	Cr-K_α	{201}	2.93	11.94
	Cr-K_α	{004}	2.25	9.96
	Fe-K_α	{203}	2.79	11.54
	Co-K_α	{114}	2.64	11.11
		{213}	2.85	11.73
	Cu-K_α	{006}	2.25	9.96
		{302}	2.91	11.90

参考文献

安正植，王文宇. 1990. X 射线应力测定方法. 长春：吉林大学出版社.

Hauk V. 1997. Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods. Amsterdam: Elsevier.

Noyan I C, Cohen J B 1987. Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation. Berlin: Springer.

Welzel U, Ligot J, Lamparter P, et al. 2005. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. J. Appl. Cryst. 28:1–29.

第 6 章 宏观弹性各向异性试样应力状态分析技术

6.1 衍射 (X 射线) 应力因子

许多用衍射应力分析研究的试样不是宏观弹性各向同性的，因此，第 5 章所描述的分析方法原理上是不能应用的。宏观弹性各向异性的两个来源可概括为：结晶织构的存在以及方向相关的弹性晶粒的交互作用 (6.3 节)。

几十年来，虽然方向相关晶粒交互作用对衍射应力分析的影响已于 1966 年由 Stickforth 讨论过，但仅考虑织构作为宏观弹性各向异性的一种可能来源，特别是位于多晶聚合体表面区域存在微晶的自由表面。由于自由表面存在引起的方向相关晶粒交互作用称为 “表面各向异性”。最近，在薄膜表面得到证明，方向相关晶粒交互作用明显影响衍射点阵应变分析，还表明织构的发生导致方向相关晶粒交互作用。

对于宏观弹性各向异性试样，所谓衍射 (X 射线) 应力因子必须用于衍射应力分析 (参考式 (5.9))

$$\left(\varepsilon_{ij}^{L}\right)_{\phi,\psi}^{hkl} = F_{ij}(\phi,\psi,hkl)\langle\sigma_{ij}^{S}\rangle \tag{6.1}$$

对于平面情况，应力状态是旋转对称的，式 (6.1) 可简化为

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = [F_{11}(\psi,\varphi,hkl) + F_{22}(\psi,\varphi,hkl)]\sigma_{||}^{S} \tag{6.2a}$$

对于横向弹性各向同性的情况，衍射应变与 φ 角无关，因此 φ 能任意设置为 0，故有

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = [F_{11}(\psi,0,hkl) + F_{22}(\psi,0,hkl)]\sigma_{||}^{S} \tag{6.2b}$$

值得注意的是，由于它们的定义，$F_{ij}(\psi,\varphi,hkl)$ 不是张量的分量。其中，$\sigma_{||}^{S}$ 是力学应力张量。

对于宏观弹性各向同性 (膺各向同性) 试样，基于式 (5.9) 其已被广泛进行衍射应力分析，而仅有限的研究者致力于宏观弹性各向异性试样应力的分析研究。

当织构非常明锐和强烈时，可用类单晶理想取向来描述，对应的衍射应力分析方法称为微晶群方法，能使用单晶弹性柔度 (compliance)，而且忽略晶粒交互作用，即不必用晶粒交互作用去模拟。

对宏观弹性各向异性试样的衍射应力分析的一般情况在 6.2 节涉及，微晶群方法在 6.3 节讨论。

6.2 宏观弹性各向异性试样任何应力状态的一般最小二乘方分析

对宏观弹性各向异性试样应变测量结果常用类似赝各向同性情况表示为点阵应变对 $\sin^2\psi$ 的作图。一般来说，对于宏观弹性各向异性试样，由于结晶学织构的存在或方向相关晶粒交互作用的存在，可获得非线性的 $\sin^2\psi$ 作图。

在结晶学织构的存在而方向相关晶粒交互作用不存在的情况下，关于 $\sin^2\psi$ 作图中曲线的外貌，仅立方材料，测量 hhh 和 $h00$ 反射时，才出现线性 $\sin^2\psi$ 作图。然而，对于这些例外，形式上能定义 φ,ψ 非相关衍射弹性常数 S_1^{hkl} 和 S_2^{hkl}，它们的值与织构有关，因此必须考虑织构。

在方向相关晶粒交互作用的情况下，总是获得非线性 $\sin^2\psi$ 作图。与此相反，大多数赝各向同性试样应力分析方法都依赖于一给定的 hkl 反射，每个 φ 角，测量几个点阵应变 (对几个 ψ 角，典型的是对固定 φ 角和特殊的 hkl 反射，测量 5~10 个应变), 对于宏观弹性各向异性试样，为了可靠地解决 $\sin^2\psi$ 行为中的非线性，作为 ψ(或 $\sin^2\psi$) 函数的取样数据应该密得多。

当衍射 (X 射线) 应力因子已知时，或用试样测量，或用由晶粒交互作模型单晶同性柔度计算，未知的应力张量分量能用最小二乘方最小化的拟合常数来决定，使用式 (6.1) 计算的应变 $\varepsilon_i^{计算}(\langle\sigma\rangle, hkl, \phi, \psi)$ 和测量的应变 $\varepsilon_i^{测量}(hkl, \phi, \psi)$ 的差值最小 (参考方程 (5.60))。

事实上，这是最一般的解决方法，还可用于宏观弹性各向同性试样。对于宏观弹性各向同性试样，衍射 (X 射线) 应力因子与衍射 (X 射线) 弹性常数之间的关系是

$$F_{ij}(\psi, \phi, hkl) = \frac{1}{2} S_1^{hkl} m_i^S m_j^S + S_1^{hkl} \delta_{ij} \tag{6.3}$$

其中，m 的定义如下

$$\boldsymbol{m}^S = \begin{bmatrix} \sin\psi\cos\varphi \\ \sin\psi\sin\varphi \\ \cos\psi \end{bmatrix} \tag{6.4}$$

下面用实际例子表示衍射应力分析方法在宏观弹性各向异性试样中的应用。

6.2.1 例 1：单轴负载冷轧铁钢带深度绘图

铁钢带的实验和计算的衍射 (X 射线) 因子由图 6.1 给出。实验应力因子是用安装在衍射仪上拉伸试验器件的负载试样获得的。应力因子的理论值按照 Neerfeld-Hill 模型计算，依据取向分布函数考虑织构 (轧制织构) 信息。由图 6.1 可证明，试

样测定和计算衍射 (X 射线) 的应力因子显现出不同的曲线。因此，应力因子的实验 $\sin^2\psi$ 关系 (点阵应变) 在所有基于用 $\sin^2\psi$ 直线拟合的情况均不能分析，它适用于宏观各向同性试样 (式 (5.9))。

按照式 (6.1) 拟合计算的点阵应变，把测量的点阵应变作为 $\sin^2\psi$ 的函数，按式 (5.60) 使 χ^2 最小化，用应力张量分量 $\langle\sigma_{11}^S\rangle$ 和 $\langle\sigma_{22}^S\rangle$ 作为拟合参数，使用单轴负载应力，从衍射应力测量所获得的实验值具有非常高的精度。

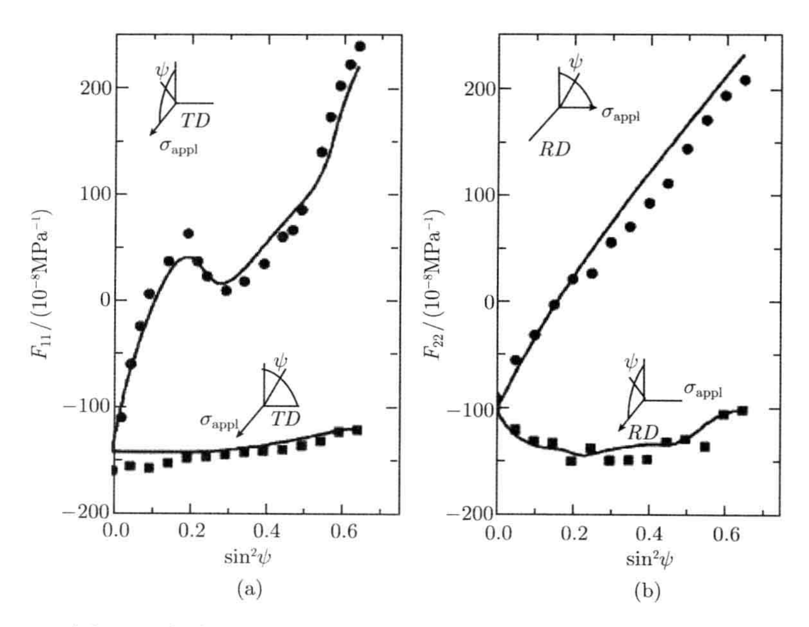


图 6.1　实验测定 (实心圆) 和计算 (线条) 的 X 射线应力因子

(a) F_{11}; (b) F_{22} 冷轧铁钢带 211 反射。轧向和横向分别以 RD 和 TR 表示负载方向和一般测量方向。

6.2.2　例 2：显示各向异性晶粒交互作用的织构薄铜层

试样为{111}纤维织构的铜膜，六张 $\varepsilon_\psi \sim \sin^2\psi$ 图中的 200 和 420 两张图分别示于图 6.2(a) 和图 6.2(b)，111、220、311 和 331 没有画出。

实验发现，测量的衍射应变与样品旋转角 φ 无关，因此应力状态是旋转对称的 $(\langle\sigma_{11}^S\rangle = \langle\sigma_{22}^S\rangle, \langle\sigma_{12}^S\rangle = 0)$。因为样品表面是无负载的，$\langle\sigma_{33}^S\rangle = 0$。因此，仅 $\langle\sigma_{11}^S\rangle = \langle\sigma_{22}^S\rangle$ 必须按式 (6.1) 计算的点阵应变来测定，按式 (5.60) 使 χ^2 最小化，把测量的点阵应变作为 $\sin^2\psi$ 的函数。图 6.2 也证明，点阵应变的实验 $\sin^2\psi$ 关系不能基于 $\sin^2\psi$ 的直线拟合来分析。

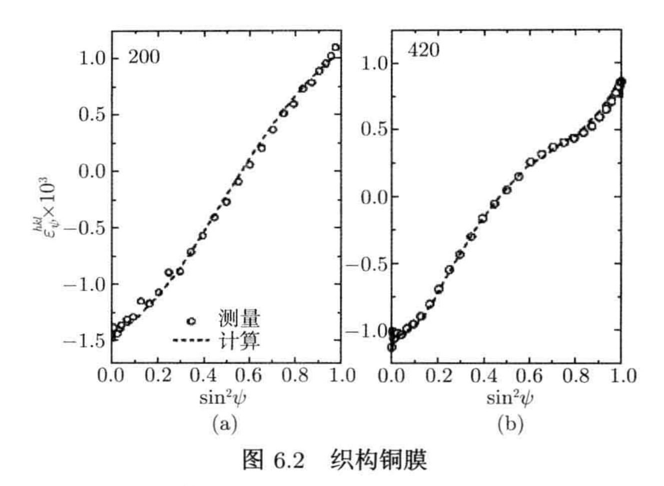


图 6.2 织构铜膜

(a) 200; (b) 420。两个反射作为 $\sin^2\psi$ 的函数的点阵应变数据，圆圈为实验数据，虚线是模拟数据。误差棒表示统计误差，对于 200 反射约为圆圈的两倍，420 反射比圆圈小

6.3 织构宏观弹性各向异性试样的特殊方法 —— 微晶群方法

6.3.1 微晶群方法

在许多实际情况下，如冷轧材料，试样的织构可借助一种或几种所谓理想取向 (微晶群) 来描述，每一种由所有具有相同晶体学取向 (一种理想取向可用晶体学空间中一组 Euler 角表示) 微晶组成。一般而言，平行于样品表面的结晶学平面取向的密勒指数为$\{mnr\}$, 试样坐标的 S_1 轴的指数 $\langle uvw\rangle$ 被用来定义特殊微晶群的取向。

在试样坐标系中的一种微晶群的应变张量 $\boldsymbol{\varepsilon}^S$ 由胡克定律与应力张量 $\boldsymbol{\sigma}^S$ 联系起来，胡克定律可将单晶应变的柔度转换到试样参考坐标系中 S_{ijkl}^S，即

$$\varepsilon_{ij}^S = S_{ijkl}^S \sigma_{kl}^S \tag{6.5}$$

式中，ε_{ij}^S 和 σ_{kl}^S 为所考虑遍及全部 (空间分布) 微晶的平均。式 (6.5) 也适合用衍射的点阵应变测量，这规定了应变测量仅为所考虑对衍射线有贡献的那些微晶群中的微晶。

所测量的点阵应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 能从考虑的试样坐标中的应变张量 $\boldsymbol{\varepsilon}^S$ 和衍射矢量方向中单位矢量 $\boldsymbol{m}^S$ 来计算，即

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = m_i^S m_j^S \varepsilon_{ij}^S = m_i^S m_j^S S_{ijkl}^S \sigma_{kl}^S \tag{6.6}$$

由于衍射应变无差别，力学应变必须对微晶群定义，在下面将使用符号 $\varepsilon_{\varphi\psi}$，即试样参考坐标系 (参考方程 (6.4)) 中 (归一化) 衍射矢量方向的应变。

定义变换 (旋转) 矩阵 $\boldsymbol{\Omega}$，从 (正交) 晶体参考坐标 C 转换到试样参考坐标 S，柔度张量 S_{ijkl}^S 能借助 (正交) 晶体参考坐标中柔度张量 S_{ijkl}^C 来表示，S_{ijkl}^C 的各分量在各种教科书中列有表格和数据库，则

$$S_{ijkl}^S = \Omega_{im}\Omega_{jn}\Omega_{lp}C_{mnop}^C \tag{6.7}$$

将式 (6.7) 代入式 (6.6) 中，应变可表示为

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = m_i^S m_j^S \Omega_{im}\Omega_{jn}\Omega_{ko}\Omega_{lp}S_{mnop}^C \sigma_{kl}^S \tag{6.8}$$

这是用微晶群方法作衍射应力分析的基本关系式。

用特殊的 hkl 反射，对 φ 和 ψ 的所有结合测量微晶群的点阵应变是不可能的。因为衍射矢量必须垂直于获得衍射强度的$\{hkl\}$晶面，一个 hkl 反射仅对确定的 φ 和 ψ 结合，它由材料的晶体结构和微晶群的取向决定。同时，这也显示了方法的局限性，因为，特殊的 hkl 反射和取向限制了点阵应变测量的数目。另外，这样分开测量试样中的不同微晶群是可能的，提供足够的 hkl 反射以及 φ 和 ψ 的结合，这对于指明仅有一种微晶群试样是极好的。

因为试样参考坐标中衍射矢量组元包含了 $\sin\psi$ 和 $\cos\psi$ 因子 (参考式 (5.7))，在宏观弹性各向同性和赝各向同性情况下，点阵应变的取向关系依赖于几何因子 $\sin\psi\cos\psi = \dfrac{1}{2}\sin 2\psi$ 和/或 $\sin^2\psi$。

基于式 (6.6) 的衍射测定应力有两种方法：

(1) 主应力状态 (在试样参考坐标内表示的应力张量的对角线组元都为 0);

(2) 立方晶体对称性。

在这种情况下，应力张量的 3 个未知分量 (主分量) 能对 $\varphi = 0°$ 和 $90°$, 用应力张量分量作拟合参数来拟合直线或椭圆曲线的衍射应变测量来测定，这样从式 (6.8) 计算应变与测量应变相匹配，能达到用式 (5.60) 定义 χ^2 最小化。

对于多晶试样，借助理想取向来描述织构是常用的一种简化：仅离散的理想取向的求和来替代在 Euler 空间应力和应变张量的连续平均。例如，对于试样应力张量，这种简化为

$$\langle\sigma\rangle = \iiint_G f(g)\sigma(g)\mathrm{d}^3 g \rightarrow^{CGM} \langle\sigma\rangle = \sum_\alpha f_\alpha \langle\sigma_\alpha\rangle \tag{6.9}$$

式中，f_α 是具有特殊理想取向微晶的体积分数，这样形成微晶群 α(用希腊符号是为了避免与张量的记号相混淆)，$\langle\sigma_{ij}\rangle$ 为该微晶群的平均应力张量。

在实际中，晶体展现它们的取向对理想取向 (确实) 小的偏离是必须合并到相应的微晶群中。显然，包括用离散的理想取向求和来替代在 Euler 空间应力和应变张量的连续平均的近似，对于较严重的织构是不太严格的。然而，不仅非理想的织

构，而且试样中的晶粒交互作用的类型，都明显影响在式 (6.9) 中包括的近似程度：如果晶粒间的交互作用是 Reuss 型的 (所有微晶都具有相同的应力)，或者试样仅由一种特殊的微晶群组成，式 (6.9) 不是一种近似。对于衍射应力分析，直接估计式 (6.9) 所包含的误差一般是不可能的。

6.3.2　例子

下面计算的例子显示微晶群方法在衍射应力分析中的应用。铜试样中$\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$ 微晶群的机械点阵应变属于单轴应力状态，$\langle\sigma_{11}^S\rangle$=100MPa,$\langle\sigma_{22}^S\rangle$=200MPa，在图 6.3 中作为 $\sin^2\psi$ 的函数出现。机械应变是用式 (6.7) 计算的 (铜单晶沿三个不同方向的弹性常数)，分别用旋转 φ=0°，74.77° 和 90° 来表征。

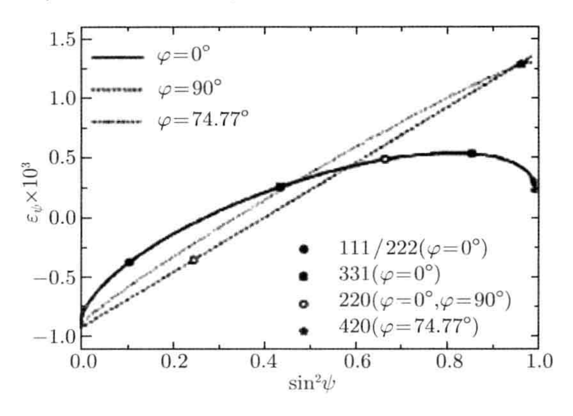


图 6.3　微晶群方法计算实例

承受平面二轴应力状态，$\sigma_{11}^S = 100\text{MPa}, \sigma_{22}^S = 200\text{MPa}$ 的铜试样，对微晶群 $\{211\}\langle\bar{2}11\rangle$ 的机械 (点阵) 应变 $\sin^2\psi$ 作图。倾角 ψ 和旋转角 φ 表示在图中。作为例子，能用 220 反射，分别在 $\sin^2\psi = 0.25, \varphi = 90°$ 和 $\sin^2\psi = 0.67, \varphi = 0°$ 测定点阵应变，图中出现了非线性的椭圆 $\sin^2\psi$ 作图

该微晶群的点阵 (机械) 应变的测量仅对 (hkl) 反射和试样的倾角 (ψ) 及旋转角 (φ) 的确定结合是可能的。衍射能测量的应变数据点 (用图 6.3 中的符号表示这些点阵应变)，如果在真实测量中测定，(未知) 的应力张量分量根据式 (5.60) 用拟合计算应变以测量应变 (用式 (6.5) 作应变计算) 来获得。不必说明切应力的存在，因为是宏观各向同性试样，织构可引起这种非线性情况。

上面所描述的两种方法有它们特殊的优点和局限性。第 6.2 节描述的一般分析由于所有的织构试样，除未知应力张量分量外，能获得关于试样中弹性晶粒交互作用的信息 (参考 6.2.2 节)。分析需要取向分布函数的知识、衍射应力因子的计算 (参考 6.4 节) 和非线性最小二乘方拟合。对存在 (强和明锐两种) 结晶学织构试样第 6.3 节描述的微晶群方法可作为一般方法的一种简化。这种分析是易于应用的，

线性或椭圆曲线拟合一般能满足，而不需非线性最小二乘方拟合。微晶群方法需要织构强度极图上作较少的数目的点阵应变测量。然而，如果试样的不是织构足够明锐或由多重织构分成组成，这种方法的应用能给出明显的误差。

各向异性晶粒交互作用的起源是表面各向异性和形态 (晶粒形状) 织构 (6.4 节)。衍射应力因子的实验研究对晶粒交互作用的有效性将是十分必要的。

6.4　晶粒交互作用模型

衍射应力分析的方法已在第 3 章、第 5 章和第 6 章中讨论过。任何一种方法的实际应用，都必须具备衍射 (X 射线) 弹性常数 (对宏观弹性各向同性试样) 或衍射 (X 射线) 应力因子 (对宏观弹性各向异性试样) 方面的知识。虽然衍射 (X 射线) 弹性常数或衍射 (X 射线) 应力因子的测量是可能的，即在衍射仪中测量点阵应变的同时知道所用的载货应力，但这种方法非常麻烦，所以很少使用。一般说，衍射以及宏观弹性常数能从用晶粒交互主要模型的单晶弹性常数来计算，除 Eshelby-Kroner 晶粒交互作用模型外 (参考 6.4.3 节)，对所有晶粒交互作用模型通用基础考虑如下：对于每个微晶，在试样参考坐标中应力张量和应变张量由胡克定律联系起来

$$\varepsilon_{ij}^{S} = S_{ijkl}^{S}\sigma_{kl}^{S} \tag{6.10}$$

式中，S_{ijkl}^{S} 指示样品参考坐标中表示的单晶弹性柔度 (compliance)。方程 (6.10) 表示出有 18 个分量的 9 个方程体系。但因应变张量和应力张量都是对称的，即 $\varepsilon_{ij}=\varepsilon_{ji}$ 和 $\sigma_{ij}=\sigma_{ji}$，方程 (6.10) 是包含 12 个未知分量的 6 个独立方程的简短表达。如果 12 个未知分量中的 6 个分量是已知的，那么其他 6 个分量能通过解方程组 (6.10) 来计算。这里在考虑晶粒交互作用模型的不同类型时，在试样参考坐标中，总共 6 个应力张量和/或应变张量认为等于全部微晶的力学平均，这样对于一个微晶的其他 6 个 (未知) 分量可从方程 (6.10) 计算。

下面讨论一般应用的晶粒交互作用模型，给出计算衍射 (X 射线) 弹性常数和衍射 (X 射线) 应力因子的基本方程。为了实验研究衍射弹性常数和证实不同的晶粒交互作用模型，读者可参考如下论文。

(1) Brakmn C M, de Keiijser Th H, et al,Phylos Mag, 1988,A58:635–660. Neerfeld-Hill 模型.

(2) Serruys W, Langouche F, et al. 1989, In Proceeding of ICRS2,edited by Beck G, Denis A, Simon A, London:Elsevier Applied Science. Neerfeld-Hill 模型.

(3) Hauk V, Nikolin H J. 1989, Z.Metallkd. 80:862–872. Eshelby-Kroner 模型.

(4) Bellenrath F, Hauk V. 1991. Z. Metallkd. 82:151–158. Eshelby-Kroner 模型.

(5) Welzel U, Leoni M, Mittemeijer E J.2003, Philos Mag, 83:603–630. 对于薄膜的有效晶粒交互作用模型.

6.4.1 Voigt 模型

在 Voigt 模型中，晶粒交互作用的假设是应变分布在试样中是均匀的，即应变张量 ε^S 对所有微晶是相同的。这个假设意味着在受应变时，集聚体保持相干，因为所有微晶严格以同样的方式形变。这样，在晶粒边界的应变是连续的，其结果是应力张量在每个 (不同取向) 微晶中是不同的。在晶粒边界，应力的非连续性扰乱了力学平衡。其结果是这种晶粒交互作用模型一般与真实多晶体的力学行为不相容。然而，Voigt 模型在有效晶粒交互作用模型方面是重要的 (见第 6.4.5 节)。

X 射线应力因子可由如下计算获得

$$F_{ij}(\psi,\varphi,hkl)=m_k^S\frac{\displaystyle\int_0^{2\pi}\langle C^S(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\rangle_{ijkl}^{-1}f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\mathrm{d}\lambda}{\displaystyle\int_0^{2\pi}f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\mathrm{d}\lambda} \tag{6.11}$$

在式 (6.11) 中，C^S 表示样品参考框架中表达的单晶弹性刚度 (stiffness) 张量。在织构不存在时 ($f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)=1$), 多晶是宏观同性各向同性的，这时能用 X 射线弹性常数 S_1^{hkl} 和 $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$，而不是用应力因子。

对于立方晶体的对称性，X 射线弹性常数 S_1 和 $\frac{1}{2}S_2$(参考式 (6.3)X 射线应力因子与 X 射线弹性常数的关系) 能从单晶的柔度张量按以下三式计算，即

$$S_1=\frac{2S_{ij}(S_{11}+2S_{12})+5S_{12}S_{44}}{6S_{ij}+5S_{44}} \tag{6.12}$$

$$\frac{1}{2}S_2=\frac{5(S_{11}-S_{12})S_{44}}{6S_0+5S_{44}} \tag{6.13}$$

$$S_{ij}=S_{11}-S_{12}-\frac{S_{44}}{2} \tag{6.14}$$

注意，按 Voigt 模型，X 射线弹性常数 (XEC) 与 hkl 无关，因此其等于力学常数。

6.4.2 Reuss 模型

在 Reuss 模型中，晶粒交互的假设是应力在试样中分布是均匀的，即应力张量 σ^S 在所有微晶中都相等，因此应变张量在每个微晶中是不同的。这个假设意味着应变在晶界上发生失配。其结果是这个晶粒交互作用模型一般与真实多晶体的力学行为不相容。然而，Reuss 模型在有效晶粒交互作用模型方面是重要的 (见第 6.4.5 节)。

X 射线应力因子可由如下计算获得

$$F_{ij}(\psi,\varphi,hkl)=m_k^S\frac{\displaystyle\int_0^{2\pi}S^S(hkl,\lambda,\varphi,\psi)_{ijkl}f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\mathrm{d}\lambda}{\displaystyle\int_0^{2\pi}f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)\mathrm{d}\lambda} \tag{6.15}$$

在织构不存在时 ($f^*(hkl,\lambda,\varphi,\psi)=1$), 多晶是宏观同性各向同性的，这时能用 X 射线弹性常数 S_1^{hkl} 和 $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$，而不是用应力因子。

对于立方晶体的对称性，X 射线弹性常数 S_1^{hkl} 和 $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ 能从单晶的柔度张量按以下二式计算，即

$$S_1^{hkl}=S_{12}+S_0\Gamma(hkl) \tag{6.16}$$

$$\frac{1}{2}S_2^{hkl}=S_{11}-S_{12}-3S_0\Gamma(hkl) \tag{6.17}$$

式中，$\Gamma(hkl)$ 是立方材料的取向因子

$$\Gamma(hkl)=(h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2)/(h^2+k^2+l^2) \tag{6.18}$$

注意，按 Reuss 模型，X 弹性常数与 hkl 有关。

6.4.3　Eshelby-Kroner 模型

在这个模型中，在统计意义上，围绕一个微晶的微晶群被设想为带有整个多晶体弹性性质的弹性均匀基体，该模型包括一个所谓夹杂物 (inclusion) 问题的溶液 (solution)。这里，包埋在夹杂物里面的应力/应变场必须根据各向异性弹性理论的微分方程组来计算。严格分析的溶液仅对基体是弹性各向同性的情况适用。夹杂物有球形的，其弹性性质展现为立方对称性。这个模型已被推广到结晶学织构的情况。这种情况下，计算包括包埋在弹性各向异性基体中球形各向异性的夹杂物分析的溶液不再可行；相反，必须应用迭代数值处理。

多晶聚合体中的单个结晶夹杂物 (晶粒) 的弹性应变可表示为

$$\varepsilon_{ij}(\alpha,\beta,\gamma)=[S_{ijkl}+t_{ijkl}(\alpha,\beta,\gamma)]\langle\sigma_{kl}\rangle \tag{6.19}$$

很明显，张量 $\boldsymbol{t}$ 描述单个晶粒的弹性性质对整个多晶/围绕基体 (参考式 (6.10)) 平均弹性性质的偏离。$\boldsymbol{t}\langle\sigma\rangle$ 是微晶弹性常数失配引起的单个微晶中的应变，该微晶对应于被加到晶体 - 平均应变分布 $\boldsymbol{S}(\sigma)$ 的基体的弹性常数，以表达微晶的总应变 $\boldsymbol{\varepsilon}$。张量 $\boldsymbol{t}$ 与夹杂物的形状、单晶弹性常数以及集聚体的宏观力学柔度张量 $\boldsymbol{S}$ 有关。一般考虑球形的夹杂物，对于由有关 (平均) 等轴晶粒组成的多晶情况，该假设是

有效的。对于形态学织构，即椭圆形的夹杂物，都具有相同形状取向。注意，单考虑形状学 (晶粒形状) 织构时，Eshelby-Kroner 模型变成方向相关晶粒交互作用模型，即沿试样不同方向晶粒交互作用的假设是无效的。

遍及整个试样的平均方程 (6.19) 的结果是

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = S_{ijkl} \langle \sigma_{kl} \rangle = [S_{ijkl} + t_{ijkl}(\alpha, \beta, \gamma)] \langle \sigma_{kl} \rangle \tag{6.20}$$

因此它必须保持

$$\langle t \rangle = 0 \tag{6.21}$$

一般而言，力学柔度张量 $\boldsymbol{S}$ 的分量是根据迭代处理的开始值而变化，直至满足由式 (6.21) 所表达的边界条件时为止。因此，X 射线应力因子能从 $\boldsymbol{S}$ 的测定值计算，即

$$\begin{aligned} F_{ij}(\psi, \varphi, hkl) = & m_k^S \left\{ \int_0^{2\pi} [S^S(hkl, \lambda, \varphi, \psi)_{ijkl} + t^S(hkl, \lambda, \varphi, \psi)_{ijkl}] \right. \\ & \left. \times f^*(hkl, \lambda, \varphi, \psi) \mathrm{d}\lambda \Big/ \int_0^{2\pi} f^*(hkl, \lambda, \varphi, \psi) \mathrm{d}\lambda \right\} \times m_t^S \end{aligned} \tag{6.22}$$

在晶体学织构 ($f^*(hkl, \lambda, \varphi, \psi) = 1$) 和形态学 (晶粒形状) 织构不存在时，多晶体是宏观弹性各向同性的，这样能用 X 射线弹性常数 S_1^{hkl} 和 $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$，而不用应力因子。

对于由立方微晶组成的无晶体学和形态学织构的试样，XEC 可从式 (6.23)、式 (6.24) 计算，即

$$S_1(hkl) = S_{12} + T_{12} + T_0 \Gamma(hkl) \tag{6.23}$$

$$\frac{1}{2}S_2(hkl) = S_{11} - S_{12} + T_{11} - T_{12} - 3T_0 \Gamma(hkl) \tag{6.24}$$

其中

$$T_0 = T_{11} - T_{12} - 2T_{44} \tag{6.25}$$

$$\Gamma(hkl) = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2) \tag{6.26}$$

T_{11} 和 T_{12} 可从式 (6.27) 计算

$$T_{11} - T_{12} = \frac{(G - \nu)(3K + 6G)}{G[8G^2 + G(9K + 12\nu) + 6\nu K]} \tag{6.27}$$

$$2T_{44} = \frac{(G - \mu)(3K + 6G)}{G[8G^2 + G(9K + 12\mu) + 6\mu K]} \tag{6.28}$$

其中

$$3K = 1/(S_{11} + 2S_{12}) \tag{6.29}$$

这里的 K 是体积模数 (bulk modulus)。

$$\mu = 1/S_{44} \tag{6.30}$$

$$2\nu = 1/(S_{11} - S_{12}) \tag{6.31}$$

切变模量 G 可通过解下列方程获得

$$G^2 + \alpha G^2 + \beta G + \gamma = 0 \tag{6.32}$$

式中用到以下缩写

$$\alpha = (9K + 4\nu)/8 \tag{6.33}$$

$$\beta = -(3K + 12\nu)\mu/8 \tag{6.34}$$

$$\gamma = -3K\nu\mu/4 \tag{6.35}$$

6.4.4 Vook-Witt 模型和反 Vook-Witt 模型

在大块试样中，每一个微晶被在三维中的其他微晶包围。在薄膜中，其经常具有圆筒形晶粒结构，临近表面的每一个微晶仅被在两维中的其他微晶围绕。由于它们的微结构和维度降低，一般不能把薄膜考虑为宏观弹性各向同性，而是考虑它们展现为宏观横向各向同性 (即使不存在晶体学织构)。晶粒交互作用的传统模型，即 Reuss 模型、Voigt 模型和 Eshelby-Kroner 模型 (包括球形夹杂物) 仅与宏观各向同性弹性性能相容，对于薄膜中的应力分析是不适合的。

在大块多晶体中，关于晶粒交互作用，一般在所有 (主要) 方向是等效的。根据这样的理由，基于这样假设的最终类型的晶粒交互作用模型，对大块材料有两个 (Reuss 和 Voigt 提出，在体内各方向的晶粒交互作用是等效的)。圆筒形薄膜拥有可能展现晶粒交互作用不同类型的两个主要方向为：平面内的方向 (所有平面内的方向是等效的) 和垂直与膜表面的方向。根据同样的理由，最终晶粒交互作用模型的四种类型能对圆筒形薄膜进行阐述 (公式化)，因为两个主要方向上都可能发生两种晶粒交互作用。Reuss 模型和 Voigt 模型上面已经讨论过，两个附加的晶粒交互作用模型是 Vook-Witt 模型和倒置 Vook-Witt 模型。这两个模型，沿试样的不同 (主要) 方向用不同的晶粒交互作用假设，故称为方向相关晶粒交互作用模型。

1. Vook-Witt 模型

Vook 和 Witt 于 1965 年就提出了一组晶粒交互作用假设，其反映出横向各向同性，可用于薄膜。Vook 和 Witt 晶粒交互作用的假设是，所有微晶的应力张量和应变张量的六个分量可用式 (6.36) 和式 (6.37) 表示，即

$$\boldsymbol{\varepsilon}^S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{||}^S & 0 & \circ \\ 0 & \varepsilon_{||}^S & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{pmatrix} \tag{6.36}$$

$$\boldsymbol{\sigma}^S = \begin{pmatrix} \circ & \circ & 0 \\ \circ & \circ & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.37}$$

其中，用 $\circ$ 表示的张量的分量对每个微晶不是严格确定的，但是，对每个微晶的这些分量能从胡克定律按式 (6.10) 计算获得。因此，对于平行于衬底的应变的实际值 $\varepsilon_{||}^S$，全部非零应变张量分量和应力张量分量能通过解方程组 (6.10) 计算。

薄膜中宏观应力分析 Vook-Witt 晶粒交互作用模型可能比传统的晶粒交互作用模型 (如 Reuss 或 Voigt) 更合适。这种晶粒交互作用模型的明显特征是 $\sin^2\psi$ 作图是非线性的，即使不存在晶体学织构也是如此。

2. 反 Vook-Witt 模型

反 Vook-Witt 模型完成了对 (圆筒) 薄膜的四个最后晶粒交互作用模型，因为该 Vook-Witt 模型考虑横向各向同性试样属于平面旋转对称应力状态。晶粒交互作用的假设如下：

(1) 平面内应力是旋转对称的；

(2) 对所有微晶都相等 (Reuss 模型晶粒交互作用)；

(3) 垂直于薄膜表面的应变对于所有微晶是相等的 (Voigt 模型晶粒交互作用)。如 Vook-Witt 模型一样，对所有微晶的应变张量和应力张量分量，可用式 (6.38) 和式 (6.39) 表示 (参考式 (6.36) 和式 (6.37))

$$\boldsymbol{\varepsilon}^S = \begin{pmatrix} \circ & \circ & 0 \\ \circ & \circ & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp}^S \end{pmatrix} \tag{6.38}$$

$$\boldsymbol{\sigma}^S = \begin{pmatrix} \sigma_{||}^S & 0 & \circ \\ 0 & \sigma_{||}^S & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{pmatrix} \tag{6.39}$$

其中，用 $\circ$ 表明的每个微晶遗漏的应变张量和遗漏张量分量能通过解方程组 (6.10) 来计算。

反 Vook-Witt 晶粒交互作用模型必须对于薄膜建立有效晶粒交互作用模型。该模型的明显特征是 $\sin^2\psi$ 作图是非线性的，即使不存在晶体学织构也是如此。

6.4.5 有效晶粒交互作用模型

用最终的晶粒交互作用模型来计算的力学弹性常数、X 射线弹性常数和 X 射线应力因子与真实多晶体的弹性行为不相容。然而，经验常常发现最终晶粒交互作用模型的平均弹性常数得到与实验测定值相容的弹性数据。表示物理真实性的最终晶粒交互作用模型的任何平均背景可描述如下：设想真实试样由微晶分离的体积部分组成，其中每一种属于晶粒交互作用的确定类型。为了下面的讨论，(最终) 晶粒交互作用模型的平均将被称为有效晶粒交互作用模型。考虑到与试样的类型相关，能够做到适当选择晶粒交互作用模型是 “平均的”。在这个假设下，多晶集聚体的体积分数 f_i 属于 (最终) 晶粒交互作用模型 i, 平均弹性常数能用算术平均计算

$$\Xi = \sum_i f_i \Xi_i \tag{6.40}$$

式中，Ξ 代替确定的弹性常数 (如杨氏模量或 X 射线常数)

$$\sum_i f_i = 1 \tag{6.41}$$

1. Neerfeld-Hill 模型

Vook 和 Reuss 模型是大块多晶体晶粒交互作用的最终情况：对于每个微晶，或是应变张量 (Voigt 模型)，或是应力张量 (Reuss 模型) 被假设分别等于力学应变张量或力学应力张量；它们物理的真实性不相容，因为对应的应力，应变在晶界处不连续。已经表明，Voigt 和 Reuss 模型设置力学弹性常数的范围。Neerfeld 和 Hill 依据经验提出，X 射线弹性常数和宏观弹性常数的算术 (几何学) 平均分别按 Voigt 和 Reuss 模型计算，其结果与实验数据符合较好。这种方法称为 Neerfeld-Hill 模型。

一般而言，所用的 Voigt 和 Reuss 的贡献的算术平均都是 1/2。

$$\Theta_{\mathrm{NH}} = f\Theta_{\mathrm{R}} + (1-f)\Theta_{\mathrm{V}} \tag{6.42}$$

这里 Θ 代替一确定的弹性常数 (如杨氏模量或 X 射线弹性常数)，下标表示晶粒交互作用模型，f 是混合参数 (对应于属于 Reuss 模型微晶的体积分数)。这个参数可用作在一般最小二乘方分析中的附加拟合参数。

2. 薄膜的有效晶粒交互作用模型

即使能把 Vook-Witt 模型和反 Vook-Witt 模型考虑为晶粒交互作用的 “中间模型”，这些模型仍包括沿两个考虑的主要方向晶粒交互作用的假设。

能够建立一个对薄膜和近表面材料的有效晶粒交互作用模型 (Welzel U., Leoni M., Mittemeijer E. J., Philos. Mag., 2003,83:603～630)，考虑下面的例子。假设试

样由属于 Reuss 模型的有效体积分数 f_R 和属于 Vook-Witt 模型的有效研究分数 f_{VW} 两部分组成，那么 Reuss 模型能与 Vook-Witt 模型相结合。这种有效结合的模型导致部分平面内的 Reuss 行为。相反，微晶与 Vook-Witt 方法中相关的平面内的方向紧密联系在一起，并显现相同的应力；与 Reuss 制约相结合给出微晶在与近邻微晶无关平面形变的某些自由度，从而提升每个微晶相同平面应变的制约。

模型混合对晶粒交互作用影响的量化可对两个主要方向定义交互作用参数来实现。

(1) 平面内的交互作用参数 $w_{||}$：对 Voigt 模型交互作用 (微晶是紧密联系在一起) 等于 1；对 Reuss 模型 (微晶能独立于近邻微晶形变，但它们的应力是相同的) 等于 0；

(2) 平面外的交互作用参数 $w_{\perp}$：与定义平面内的交互作用参数 $w_{||}$ 相类似，$w_{\perp}$ 对 Voigt 模型交互作用等于 1；对 Reuss 模型交互作用等于 0。

对于最终晶粒交互作用相结合的模型导致交互作用参数的平均值 $\langle w_{||}\rangle$ 和 $\langle w_{\perp}\rangle$

$$\langle w_{||}\rangle = \sum_i f_i w_{||,i} \tag{6.43}$$

$$\langle w_{\perp}\rangle = \sum_i f_i w_{\perp,i} \tag{6.44}$$

在式 (6.43) 和式 (6.44) 中，与式 (6.40) 一样，f_i 表示晶粒属于晶粒交互作用模型 i 的有效体积分数。对于晶粒交互作用模型的给定结合，平均交互作用参数能由式 (6.43) 和式 (6.44) 计算。

一般说来，参数 f_i 不是预先知道的。在这种情况下，参数 f_i 可用作一般最小二乘方分析附加的拟合参数。

6.4.6 各种晶粒交互作用模型的比较

表 6.1 给出在平面内的方向和垂直于试样表面方向，四种晶粒交互作用模型下的交互作用参数 $w_{||}$ 和 $w_{\perp}$；表 6.2 给出无织构 Cu 薄膜按不同混合交互作用模型获得的宏观弹性参数 A 和力学弹性参数 B。表 6.3 给出无织构和 $\langle 111\rangle$ 纤维织构 Au 薄膜，按不同晶粒交互作用模型获得的宏观弹性参数 A 和力学弹性参数 B。

表 6.1 在平面内的方向和垂直于试样表面方向四种晶粒交互作用模型下的交互作用参数 $w_{||}$ 和 $w_{\perp}$

	平面内的方向	垂直于试样表面	$w_{\|\|}$	$w_{\perp}$
Voigt	Voigt	Voigt	1	1
Reuss	Reuss	Reuss	0	0
Vook-Witt	Voigt	Reuss	1	0
反 Vook-Witt	Reuss	Voigt	0	1

表 6.2　无织构 Cu 薄膜，按四个不同交互作用模型和两个有效混合模型获得的宏观弹性参数 A 和力学弹性参数 B

无织构 Cu 薄膜	$f_V=1$	$f_R=1$	$f_{VW}=1$	$f_{IVW}=1$	$f_R=f_V=0.5$ $w_{\|\|}=w_\perp=0.5$	$f_{VW}=f_{IVW}=0.5$ $w_{\|\|}=w_\perp=0.5$
$A/(\text{TPa}^{-1})$	4.65	5.77	5.24	4.92	5.21	5.08
$B/(\text{TPa}^{-1})$	−4.50	−6.73	−5.68	−5.03	−5.62	−5.36

表 6.3　无织构和 ⟨111⟩ 纤维织构 Au 薄膜，按不同晶粒交互作用模型获得的宏观弹性参数 A 和力学弹性参数 B

Au		Reuss	Voigt	Vook-Witt	反 Vook-Witt	Neerfeld- Hill
无织构	$A/(\text{TPa}^{-1})$	8.24	6.69	7.47	7.06	7.46
	$B/(\text{TPa}^{-1})$	−12.48	−9.39	−10.94	−10.11	−10.93
纤维织构	$A/(\text{TPa}^{-1})$	5.43	5.34	5.38	5.35	5.38
	$B/(\text{TPa}^{-1})$	−6.48	−6.68	−6.67	−6.71	−6.76

从表 6.1、表 6.2 以及表 6.3 可知，Voigt 模型和 Reuss 模型是两个独立的模拟模型，都可用平面内方向和垂直于平面的方向就力模拟，而 Vook-Witt 是把 Voigt 和 Reuss 模型分别用于平面内方向和垂直于平面的方向的应力模拟；而反 Vook-Witt 是把 Reuss 和 Voigt 模型分别用于平面内方向和垂直于平面的方向的应力模拟；Neerfeld- Hill 模型则在平面内方向和垂直于平面的方向按一定的模拟参数 f 混合应用 Voigt 和 Reuss 晶粒交互作用模型。

6.5　晶粒交互作用模型模拟实例和试样实例

6.5.1　基于各种晶粒交互作用模型衍射应变模拟

Au 是一种显著的弹性各向异性材料，常被选为模拟的材料。对于 Au，$\langle 00l\rangle$ 方向比 $\langle hhh\rangle$ 方向软得多。对应于晶体参考坐标的单晶弹性柔度 c_{ij} 汇总于表 6.4 中，计算了多数反射的 (X 射线) 衍射应变，并表示为 $\sin^2\psi$ 的函数。对于薄膜的假定是平均应变 $\sigma_{||}^S$=100MPa 下计算的。另外，力学弹性常数由以下两式计算

$$A=\frac{\varepsilon_{||}^S}{\sigma_{||}^S}=\frac{\langle\varepsilon_{11}^S\rangle}{\langle\sigma_{||}^S\rangle}=\frac{\iiint\limits_G \varepsilon_{11}^S f(g)\mathrm{d}^3g}{\iiint\limits_G \sigma_{11}^S f(g)\mathrm{d}^3g}$$

$$B=\frac{\varepsilon_{\perp}^S}{\sigma_{||}^S}=\frac{\langle\varepsilon_{33}^S\rangle}{\langle\sigma_{11}^S\rangle}=\frac{\iiint\limits_G \varepsilon_{33}^S f(g)\mathrm{d}^3g}{\iiint\limits_G \sigma_{11}^S f(g)\mathrm{d}^3g}$$

表 6.4 计算中所用的 Cu 和 Au 的单晶弹性柔度

	$c_{11}/(\mathrm{TPa}^{-1})$	$c_{12}/(\mathrm{TPa}^{-1})$	$c_{44}/(\mathrm{TPa}^{-1})$
Cu (FCC)	14.98	−6.29	13.26
Au (FCC)	23.63	−10.814	24.096

图 6.4 给出无织构 Au 薄膜的模拟结果。如图 6.4(a) 和图 6.4(b) 所示，一般来说，各种类型的晶粒交互作用的结果并不重合。在织构不存在的情况下，从传统的 Reuss 和 Voigt 模型对所有反射均获得线性的 $\sin^2\psi$ 作图可知，这并不是方向相关晶粒交互作用模型的情况 (Vook-Witt 模型, 反 Vook-Witt 模型，如图 6.4(a)~(d) 所示; 虽然未必可见，但图 6.4(d) 显示曲线行为)。这种曲线是物体宏观弹性各向异性的直接结果, 这是由方向相关晶粒交互作用引起的。

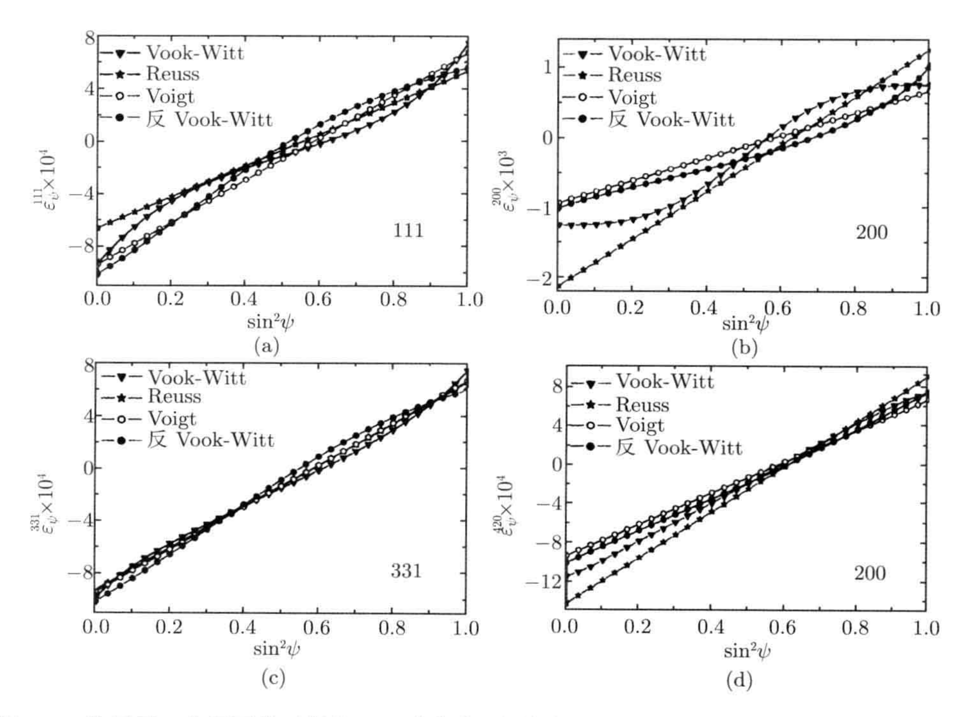


图 6.4 从属于一个平面的无织构 Au 膜应力 (拉伸应力 100MPa) 的旋转应力状态，衍射应力 $\sim\sin^2\psi$ 的模拟结果

(a) 111; (b) 200; (c)331; (d) 420 反射

存在织构 (半高宽为 5° 的 111 纤维织构) 的 Au 试样的四条 $\sin^2\psi$ 曲线显示于图 6.5 中。用测量中衍射线的积分强度表示的衍射微晶的体积分数用连续线画出，由于尖锐的织构，强度在某些范围 (图 6.5(a)~(d)) 为零，因此对应应变既不能计

算也不能测量。依据图 6.4 和图 6.5 的比较，它们的差别便很明显。

对于 331 和 420 反射，Reuss 模型产生非线性 $\sin^2\psi$ 图 (图 6.5(c) 和图 6.5(d))，然而，111 和 200 反射仍显现出线性行为 (图 6.5(a) 和图 6.5(b))。对于 331 和 420 反射，Reuss 模型所观察到的非线性是织构的结果，且导致膜的各向异性 (横向各向同性) 力学行为。对于 Voigt 模型，线性 $\sin^2\psi$ 图与织构无关。应该注意的是，属于 Voigt 模型的织构多晶体是宏观弹性各向异性的，即使观察到线性的 $\sin^2\psi$ 图，也是如此。

一般的观察结果是，Vook-Witt 模型的 $\sin^2\psi$ 图和反 Vook-Witt 模型的 $\sin^2\psi$ 图在 $\sin^2\psi$ 图大部分以相反的信号呈现曲线形。

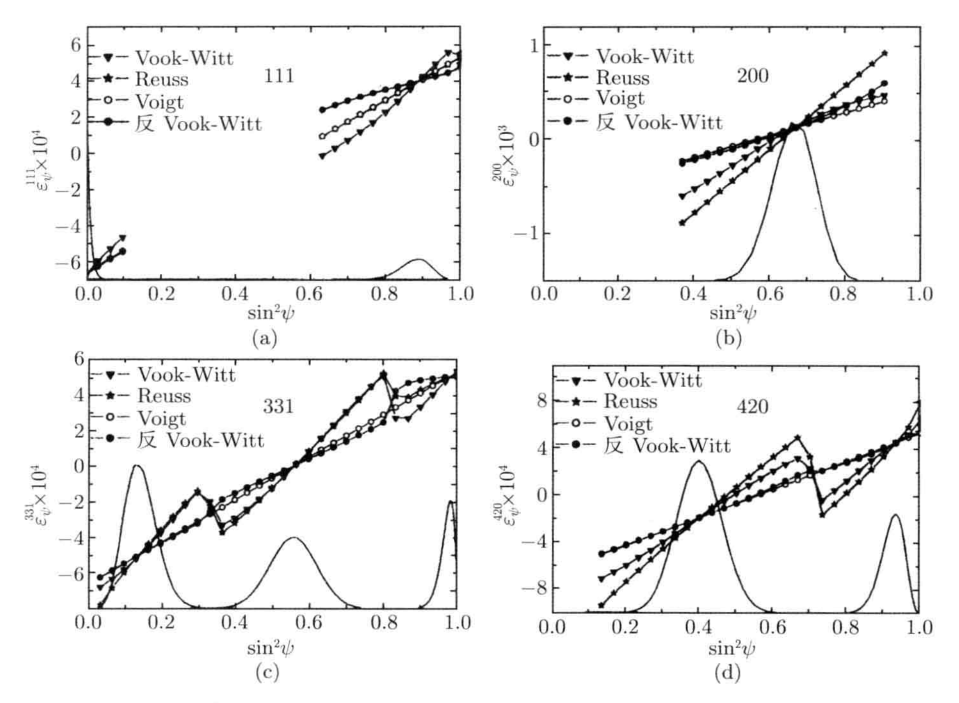


图 6.5　从属于一个平面织构 (半高宽为 5° 的 111 纤维织构) 的 Au 膜应力 (拉伸应力 100MPa) 的旋转应力状态, 衍射应力 $\sim \sin^2\psi$ 的模拟结果

(a) 111; (b) 200; (c)331; (d) 420 反射

对无织构和纤维织构两种情况下，宏观弹性常数和力学弹性常数 A 和 B 汇总于表 6.3 中，并分别就 Voigt、Reuss,、Vook-Witt、反 Vook-Witt 和 Neerfeld-Hill 晶粒交互作用模型进行计算，正如所预期的那样，后三者的数据都处在 Voigt Reuss 模型的结果之间。由于 Au 明显的本征弹性各向异性，有织构的薄膜的宏观弹性常数明显不同于无织构的薄膜。

6.5.2 实验实例

上面概述的一般理论考虑将根据实例来说明。实验研究的试样是用直流磁控溅射沉积的 500nm 厚的 Cu 薄膜，功率为 100W，溅射靶纯度为 99.95at%(原子百分数)，衬底为 12mm×12mm 热氧化 ⟨510⟩ 的硅片。用聚焦离子束 (工作站) 研究薄膜的微结构显示，试样显示圆柱体的微结构，大部分晶粒是等轴的，并从界面延伸到表面，最后的晶粒尺度与薄膜同量级。

X 射线衍射实验在 Philips X'Pert MRD Pro 带有欧拉支架 (四圆测角仪) 的衍射仪上进行，CuK_α 辐射，封闭式 X 射线管，45kV, 40mA, 用 X 射线光栅和衍射束平面石墨单色器单色化准直。

对于 111、200、220、311、331 和 420 反射测得的 6 条 $\varepsilon_\psi^{hkl} \sim \sin^2\psi$，是根据有效晶粒交互作用模拟的。对于每条 $\sin^2\psi$ 图，由于晶粒交互作用类型的参数 f_i 未知，它们被用作拟合参数附加到未知应力张量分量中和附加到无应变导致的间距 d_0^{hkl} 中。用每条 $\sin^2\psi$ 作图的无应变导致间距 d_0^{hkl} 作为附加的拟合参数，不需要绝对峰位的精确测定。10 个拟合参数用同时拟合 6 条 $\sin^2\psi$ 作图来测定，每一个对应于一个 hkl 反射：6 个无应变点阵间距 d_0^{hkl}，平行于衬底的应力 $\sigma_{||}^S$ 和关于有效晶粒交互作用模型 (Voigt 、Reuss、Vook-Witt 和反 Vook-Witt)3 个独立体积分数，这是应力分析方法的变量。包含测量和模拟点阵应变数据的 6 条 $\sin^2\psi$ 曲线示于图 6.6 中。

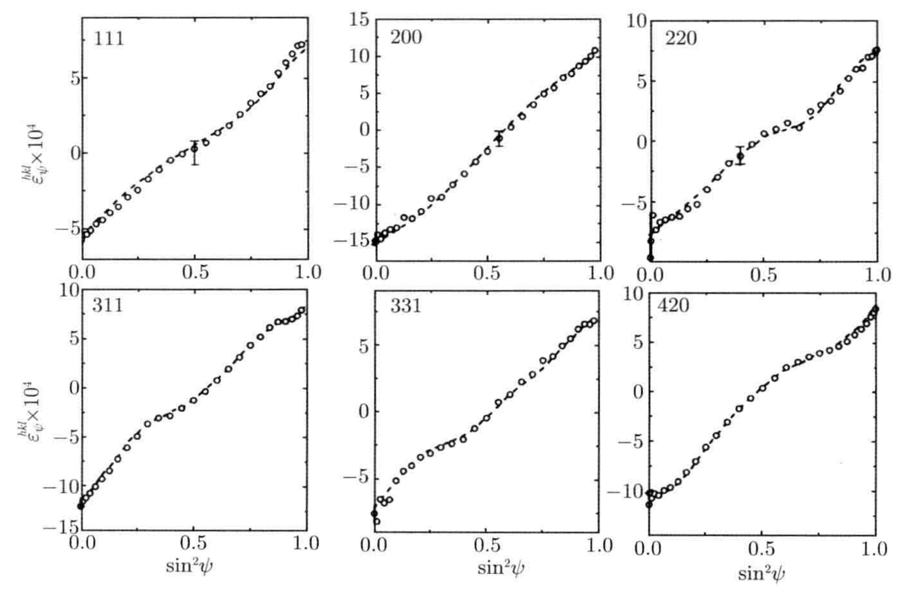


图 6.6 有织构的 Cu 薄膜六个不同的反射的 $\varepsilon_\psi^{hkl} \sim \sin^2\psi$ 图

空心圆为实验测得的结果，虚线为模拟结果，模拟细节见文中描述

值得注意的是，无应变点阵间距没有直接的物理意义，不能用来计算点阵常数 a，它可以因仪器误差而偏离。其他的分析变量，仅根据 5 个参数能够实现，并且对应不同的晶粒交互作用模型的应力和体积分数导致相同的结果。显然，传统的模型不能描述所测得的 Cu 薄膜的 $\sin^2\psi$ 图。特别应该注意的是，仅方向相关晶粒交互作用模型与所观察到的 111 和 200(一般为 hhh 和 $00l$) 反射 $\sin^2\psi$ 作图中的曲线行为相容。Reuss 和 Voigt 模型的任何结合 (如传统的 Neerfeld-Hill 模型) 都预期对 hhh 和 $00l$ 反射为线性 $\sin^2\psi$ 图。不同晶粒交互作用模型所测得的有效体积分数，$f_{\mathrm{VW}} = 0.6, f_{\mathrm{R}} = 0.3, f_{\mathrm{IVW}} = 0.1, f_{\mathrm{V}} = 0.0$，交互作用参数能够计算。在平面内的交互作用参数 $w_{||} = 0.6$，而平面外的交互作用参数 $w_{\perp} = 0.1$。这表明面内微晶的连接与体块材料是可比较的，面外的微晶连接允许相对非连续微晶变形 (注意 $w_{\perp} = 0$ 将对应于完全非连续微晶变形)。这些发现与层的微结构相容，呈现或多或少的棱柱体微结构随晶粒边界从层–衬底界面扩展到表面。

6.6 单晶体的应力测定

6.6.1 单晶体的应力测定原理

单晶体是典型的各向异性试样，要测定单晶的内应力，首先必须确定晶体内的应力状态。对于三轴应力状态必须测定 6 个方向的应变，而对于二轴应力状态，也要测定 3 个方向的应变。一般使用连续波长的劳厄法只能测定单晶体的取向，不能获得应变的数据。为了获得应变的数据，需用特征辐射入射到晶体上，获得所需的衍射斑点。因此，确定一单晶体内的应力状态，至少必须有 6 个或 3 个已知波长的衍射斑点，这是测定单晶体内应力的首要条件。下面讨论单色特征 X 射线照射单晶时产生衍射的条件。图 6.7 给 f 出单晶体衍射几何关系。单晶位于 O 处，OA 为衍射晶面 1 的法线，此晶面产生衍射的条件必须是 OA 与入射 X 射线之间的夹角等于 $90° - \theta$，θ 是晶面 1 的半衍射角。把此晶面以入射线 (水平轴) 为轴旋转 360° 时，此晶面的投影极点的轨迹是 $ACBD$ 圆，称为反射圆。因此，落在该投影圆上的极点对应的晶面都满足衍射条件。当 X 射线入射到晶体时，晶面投影点落在该辐射圆上的概率为 $P\cos\theta\Delta\alpha$，P 为多重性因子，$\Delta\alpha$ 为入射束的发散角。这个值很小，因此为了增加这个概率，方法之一就是使晶体转动。图 6.7 中给出晶体绕垂直轴旋转时与垂直轴夹角大于等于 θ 角的投影点的轨迹，在反射圆上有 2 个或 1 个交点。例如，与投影 E 对应的晶面在绕垂直轴旋转时，与反射圆就有 E' 和 E'' 两个交点。再看当晶面的投影点与垂直轴间的夹角比 θ 角小时，如晶面 3 的投影点 F 在绕垂直轴旋转时不能交于反射圆。于是，首先入射 X 射线与某晶面投影点的夹角大于或等于 θ，这时经旋转，某投影点会落在反射圆上。例如，把 F 转到 F'，旋

转后交反射圆于 A, B。这样，即使用单色特征 X 射线，也能得到所需数目的衍射斑点。

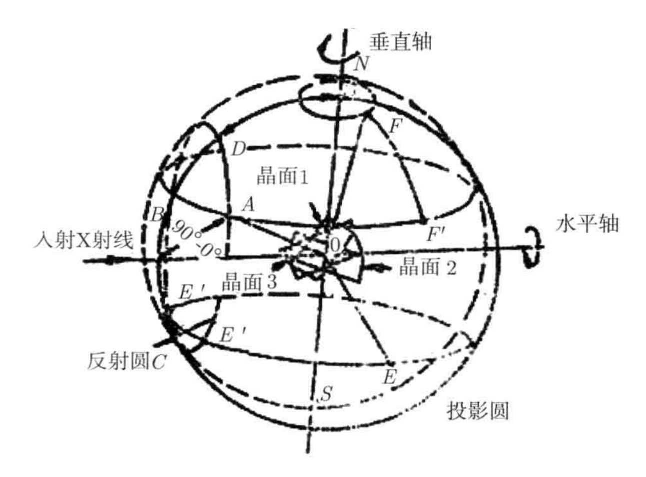


图 6.7 单晶体的取向和背反射几何关系

6.6.2 三轴应力的测定

图 6.8 表示单晶体内的坐标系，x, y, z 三轴分别表示晶轴方向，X, Y, Z 表示晶体试样的宏观方向，即分别表示试样的宽度方向、所侧应力方向和试样表面法线方向。OP 表示衍射面的法线，即应变测定方向。l_i, m_i, n_i 和 a, b, c 分别表示 X, Y, Z 坐标系和 x, y, z 坐标系的方向余弦。

单晶内应力与应变的关系为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{45} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \tag{6.45}$$

式中，c_{ij} 表示应变分量与应力分量的比例系数，称为弹性柔度。若单晶体是立方晶系，则 $c_{11} = c_{22} = c_{33}, c_{12} = c_{21} = c_{13} = c_{31} = c_{23} = c_{32}, c_{44} = c_{55} = c_{66}$，其余都为零。因此，立方晶系只有 3 个独立分量，即

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \tag{6.46}$$

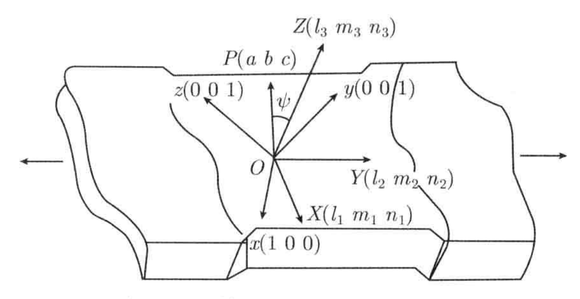


图 6.8　单晶体中的坐标系关系

用式 (6.45) 来确定晶体内的应力状态，需要 6 个应变分量。用 X 射线衍射来测定应变时，就由晶面间距的变化来表示应变。若求得图 6.6 中衍射面法线 OP 的应变，即此法线的应变表示为

$$\varepsilon = a^2\varepsilon_x + b^2\varepsilon_y + c^2\varepsilon_z + bc\varepsilon_{yz} + ca\varepsilon_{zx} + ab\varepsilon_{xy} \tag{6.47}$$

这样测得 6 个不同方向的应变，即可用式 (6.46) 求解各个应变分量，有了 6 个应变分量就可根据胡克定律计算各个应力分量。

6.6.3　二轴应力的测定

在二轴应力的情况下，$\sigma_z = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$，但 $\varepsilon_z \neq 0$，故有

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ 0 \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \tag{6.48}$$

对于立方晶系

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 \\ c_{21} & c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ 0 \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \tag{6.49}$$

这个方程式中的未知数是 σ_x, σ_y 和 σ_{xy}，所以至少要 3 个方向的应变才能解出二轴状态的应力。用 X 射线衍射来测定应变时，就由晶面间距的变化来表示应变。若求得图 6.6 中衍射面法线 OP 的应变，即此法线的应变表示为

$$\varepsilon = a^2\varepsilon_x + b^2\varepsilon_y + ab\varepsilon_{xy} \tag{6.50}$$

这样，测得 3 个不同方向的应变，即可用式 (6.49) 求解各个应变分量，有了 4 个应变分量就可由胡克定律计算 3 个应力分量。表 6.5 和表 6.6 分别给出一些面心立方 (FCC) 和体心立方 (BCC) 金属材料的弹性柔度、刚度和一些 hkl 晶面的杨氏模量。

表 6.5　一些 FCC 结构单晶体的弹性柔度 c、刚度 s 和相关 hkl 晶面的杨氏模量 E

弹性常数	单位	Al	Cu	Ni	γ-Fe
C_{11}	$\times 10^{10}$Pa	10.82	16.84	24.40	20.46
C_{12}	$\times 10^{10}$Pa	6.13	12.14	15.80	13.77
C_{44}	$\times 10^{10}$Pa	2.83	7.54	10.20	12.62
S_{11}	$\times 10^{-11}$Pa^{-1}	1.57	1.50	0.83	1.07
S_{12}	$\times 10^{-11}$Pa^{-1}	−0.57	−0.63	−0.33	−0.43
S_{44}	$\times 10^{-11}$Pa^{-1}	3.51	1.33	0.98	0.79
$S_{44}2(S_{22}-S_{12})/S_{44}$		1.22	3.20	2.37	3.80
E_{200}	GPa	63.7	66.7	120.5	93.5
E_{311}	GPa	69.0	96.2	161.4	138.3
E_{420}	GPa	69.1	97.0	162.4	139.6
E_{531}	GPa	71.1	113.6	182.9	165.9
E_{220}	GPa	72.6	130.3	202.0	193.2
E_{331}	GPa	73.6	143.6	216.2	215.5
E_{111}	GPa	76.1	191.1	260.9	300.0

表 6.6　一些 BCC 结构单晶弹性柔度 c、刚度 s 和一些 hkl 晶面的杨氏模量值

弹性常数	单位	α-Fe	V	Mo	Cr
C_{11}	$\times 10^{10}$Pa	23.70	19.60	46.0	35.0
C_{12}	$\times 10^{10}$Pa	14.10	13.30	17.6	6.78
C_{44}	$\times 10^{10}$Pa	11.60	6.70	11.0	10.08
S_{11}	$\times 10^{-11}$Pa^{-1}	0.80	1.13	0.28	0.30
S_{12}	$\times 10^{-11}$Pa^{-1}	−0.28	−0.46	−0.08	−0.05
S_{44}	$\times 10^{-11}$Pa^{-1}	0.86	1.49	0.91	0.99
$S_{44}2(S_{22}-S_{12})/S_{44}$		2.51	2.13	0.79	0.71
E_{200}	GPa	125.0	88.5	357.1	333.3
E_{310}	GPa	146.4	102.3	336.6	306.7
E_{411}	GPa	149.8	104.4	334.1	303.5
E_{321}	GPa	210.5	141.3	305.3	268.5
E_{112}	GPa	210.5	141.3	305.3	268.5

续表

弹性常数	单位	α-Fe	V	Mo	Cr
E_{110}	GPa	210.5	141.3	305.3	268.5
E_{222}	GPa	272.7	176.5	291.3	257.1

单晶应力测定所需要的设备是 X 射线源和晶体可转动的照相机。要求照相机满足一定的条件 (因为应力分量至少要 3 个方向的应变)，因此要求：①试样表面和入射线的夹角能以垂直轴为转动轴；②试样能以水平轴 (入射 X 射线方向) 为轴转动；③照相机的转动机构不需使试样表面上的 X 射线照射位置和试样转动中心完全一致。

6.6.4 单晶体应力测定的例子 ——Al 单晶的内应力测定

图 6.9 给出两个 Al 单晶试样，一个施以 7% 的拉伸应变，然后分别测量未经拉伸和经拉伸试样的晶面间距，测得的应变残余应力，其值见表 6.7，得到的 7 个方向的点阵应变用最小二乘方法计算各个应力分量。

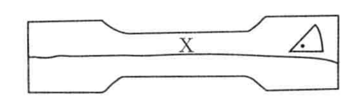


图 6.9 试样与晶体的关系

X 表示应力测定位置；投影图三角形内 · 表示应力轴

表 6.7 经 7% 拉伸形变后测得的点阵应变和残余应力

hkl	点阵参数 a/nm	$\varepsilon = \Delta a/a(10^{-3})$	应力分量	应力值/(kg/mm^2)
$3\bar{1}3$	0.404 085	−5.7	σ_x	−1
$1\bar{3}3$	0.404 185	18.5	σ_y	3
313	0.404 085	−5.8	σ_z	2.5
204	0.404 070	−9.7	σ_{yz}	−0.2
024	0.404 125	4.8	σ_{zx}	−0.1
$2\bar{2}3$	0.404 124	1.8	σ_{xy}	0.7
224	0.404 125	4.7		0.1

6.7 织构样品的应力测定

6.7.1 一般讨论

在 Hauk[1]《结构和残余应力的非破坏性分析》中，有一节内容为 “Textured materials, strongly deformed material, lattice-strain distributions with oscillations”。其核心问题是用振动的方法来消除织构的影响，并借用微晶群方法来处理数据，但

未能获得应用。这也说明如果应用一个适当晶粒交互作用模型，成功的衍射应力分析还是可能的。分析需要取向分布函数的知识和衍射应力因子的计算以及非线性最小二乘方拟合。对于 (强和明锐) 结晶学织构试样，第 6.4 节描述的微晶群方法应作为一般方法的一种简化。这种分析是易于应用的，线性或椭圆曲线拟合一般能满足，而不需非线性最小二乘方拟合。微晶群方法需要织构强极图上测量点阵应变较少的数目。然而，如果试样的不是织构足够明锐或由多重织构分成组成，这种方法的应用能给出明显的误差。

各向异性晶粒交互作用的起源是表面各向异性和形态 (晶粒形状) 织构。衍射应力因子的实验研究对晶粒交互作用的有效性将是十分必要的。可见，织构试样的应力测定仍然是衍射应力分析技术所面临的最困难的几个问题之一。

对于织构样品进行衍射应力分析，其点阵应变 $\varepsilon'_{\varphi\psi}$ 或晶面间距 d、衍射角 2θ 与 $\sin^2\psi$ 的关系会出现如图 3.12(d) 所示的振震荡现象。图 6.10 是对轧制纯铁的测定结果。由图可见，织构材料的衍射角 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线和 $I_{\mathrm{P}} \sim \sin^2\psi$ 曲线均出现非线性关系，若仍以线性关系来计算应力，将会出现无法估计的误差。$I_{\mathrm{P}} \sim \sin^2\psi$ 的非线性关系正是材料中存在择尤取向的证明。而 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 关系的非线性的原因，不同学者有不同的看法，代表性的观点有三种：

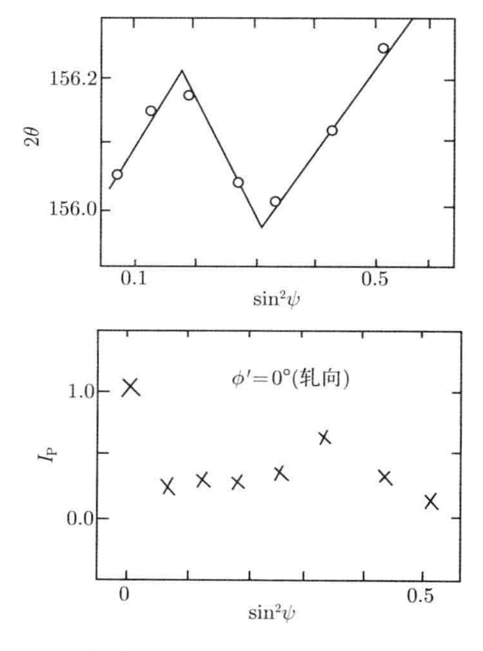


图 6.10 轧制纯铁 2θ 和 I_{P} 与 $\sin^2\psi$ 的关系曲线

CrK_α 辐射，(211) 晶面

(1) 多在塑性变形后的材料中出现，故 Marion 和 Cohen 认为，是材料内部不均匀的塑性变形的结果的反映。但是以后实验表明，即使经过退火的织构试样，弹性加载时仍出现这种振荡现象。

(2) 以 Doelle 为代表的一些学者认为，弹性各向异性是产生 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 间振荡的主要原因。对于宏观伪各向同性的多晶体材料，其弹性各向异性表现为不同的测试晶面具有不同的 X 射线弹性常数。而织构使材料呈现宏观弹性各向异性，其 X 射线弹性常数除了与晶面指数有关外，还与测试方向有关。Doelle 从晶体弹性力学出发推导出，对立方晶系选用 (hkl) 和 $(h00)$ 晶面进行测试时，$2\theta \sim \sin^2\psi$ 保持直线关系。近些年发展起来的利用织构材料的晶体取向分布函数 (ODF), 从单晶弹性常数按加权平均计算出织构材料的弹性常数，但未考虑不同取向晶粒之间的应力应变关系，就其本质而言也属这种观点。

(3) Noyan 和 Nauk 分别发现了黄铜和纯铜的 (222) 晶面的 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 振荡现象，否定了上述观点，并认为影响织构材料 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 非线性的主要原因是晶粒交互作用造成的微观不均匀应变。其对热轧钨的测定经过颇有说服力，如图 6.11 所示。通常认为钨是唯一的关系同性的金属材料。但是图 6.11 表明，热轧后对不同晶面测定的钨的点阵参数随 $\sin^2\psi$ 出现了非线性的分布，即使 (400) 面也不例外。所以，由于塑性关系影响的存在，H 晶面法线的使用并无意义。

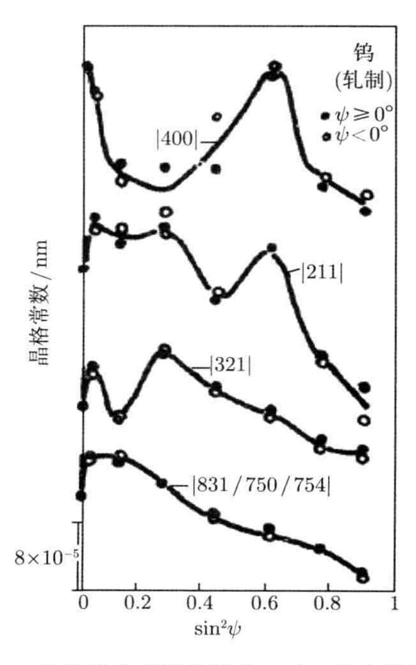


图 6.11　热轧钨的点阵参数对 $\sin^2\psi$ 的非线性关系

综上所述，织构材料的 X 射线残余应力测定所面临的困难在于，引起 2θ(或 d)$\sim \sin^2\psi$ 非线性分布的 3 个主要因素 (晶粒择尤取向，弹性各向异性及塑性各向异性) 相互交织在一起，物理图像不清。就目前的认识水平，人们无法在不同情况下将三者清晰分开。晶粒的择尤取向无疑是造成 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 振荡的根本原因。但择尤取向本身只会引起 $I_\mathrm{P} \sim \sin^2\psi$ 的波动，造成 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 振荡必然有应力 (包括宏观应力和微观应力) 的作用。织构的存在使得不同 ψ 方向采集到的 X 射线照射体积内那些参与清晰的晶粒群的衍射晶面面间距的平均值的变化失去了原来的规律性，反映在衍射角上就是 $\Delta 2\theta$ 的变化出现波动。问题在于前面提及的 $\Delta 2\theta = \Delta 2\theta^\mathrm{I} + \Delta 2\theta^\mathrm{II,M}$ 表达式中究竟是哪一部分产生了大的振荡。一般倾向于是因微区塑性变形不均匀而产生的第 II 类应力所造成的衍射线的附加角位移 $\Delta 2\theta^\mathrm{II,M}$ 产生了大的振荡，理由如下：

(1) 实际多晶体材料塑性变形的第一个特点是起始塑性变形的非同时性。由于各相晶粒的性质不同和晶粒的倾斜不同，塑性变形总是在相位有利、本质较弱及存在应力集中的晶粒中首先开始。

(2) 实际多晶体材料塑性变形的第二个特点是塑性变形量的不均匀性，即大部分晶粒的统计平均变形量还不大时，个别晶粒的首先变形量甚至可能已达到其极限值。

(3) 晶粒的择尤取向将会加剧多晶体材料首先变形的非同时性和不均匀性。也就是说，织构材料的首先关系异性更为严重，而不同取向的晶粒在受力变形时需要应变协调，以保持材料的连续性。所以，对于织构材料，大多数晶粒很自然地将在不同的 ψ 方向表现出非线性的晶面间距。

由于理论认识上的局限性，织构材料 X 射线应力测定的实验技术也未能获得重大突破。目前唯一没有先决条件并具有一定实用意义的方法是，测定具有高的重复性因子的高指数晶面，如 Fe 的 (732,651) 晶面，(721,633,552) 晶面及 (710,550,543) 晶面，并尽可能采用高的 ψ 角。由于这些高指数、高多重性因子晶面增加了所采集的晶粒群的数目，即增加了平均化作用，削弱取向的影响，因此，即使材料存在较明显的织构，$2\theta \sim \sin^2\psi$ 仍呈现线性关系，或偏离线性很小，仍可按 $\sin^2\psi$ 法来求得应力值。这种方法的缺点是对钢铁材料这种高指数晶面必须使用波长很短的 MoK_α 辐射，实验中应配置石墨单色器，才可较好地滤去荧光辐射，获得的衍射峰强度不高。

何家文等采用试样旋转加摆动的方法，以增加衍射晶面在空间的取向分布概率，在克服轧制材料的 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 的非线性关系方面获得较好的效果。但用这种方法只能测得测试点的正应力之和，尚需结合其他方向的测试结果来求得待测方向的应力。此外，这种方法的测试技术要求较高，实际部件也不能太大。

6.7.2 织构试样应力测定原理和方法

由 6.4 节和图 6.6 可知，尽管 (hkl) 晶面测得的 $\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 呈非线性关系，但 (hhh) 和 $(h00)$ 测得的 $\varepsilon_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$ 仍呈线性关系，故可用 (hhh) 和 $(h00)$ 进行应力测定。下面分别对其进行介绍。

若取试样表面法线方向为 N, 轧向为 R, 在表面与 R 垂直的方向为横向 T，那么其杨氏模量 E、泊松比 ν 和切变模量 G 均与这种方向有关，则式 (6.46) 中的柔度矩阵可写为

$$\begin{pmatrix} 1/E_R & -\nu_{TR}/E_R & -\nu_{NR}/E_R & & & \\ -\nu_{RT}/E_T & 1/E_T & -\nu_{NT}/E_R & & & \\ -\nu_{RN}/E_N & -\nu_{TN}/E_N & 1/E_N & & & \\ & & & 1/G_{TN} & & \\ & & & & 1/G_{NR} & \\ & & & & & 1/G_{RT} \end{pmatrix} \tag{6.51}$$

则平面应力状态可写为

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} = & \left[\frac{1-\nu_{RT}}{E_R}\cos^2\varphi\cdot\sigma_{11} + \frac{1-\nu_{TR}}{E_T}\sin^2\varphi\cdot\sigma_{22} + \frac{1}{2G_{RT}}\sin2\varphi\cdot\sigma_{12}\right.\\ & \left.+\frac{1}{E_N}(\nu_{NR}\cdot\sigma_{11}+\nu_{NT}\cdot\sigma_{22})\right]\sin^2\psi - \frac{1}{E_N}(\nu_{NR}\cdot\sigma_{11}+\nu_{NT}\cdot\sigma_{22})\end{aligned} \tag{6.52}$$

对于织构试样，还需增加一个坐标系，即晶体坐标系，记为 A_i ，其中 A_1 为 [100]，A_2 为 [010]，A_3 为 [001]，目前就正交的立方晶系进行讨论。为了简化公式，将试样坐标系与晶体坐标系重合，这里假定试样的织构度为 100%，那么晶轴 A_i 与试样坐标系 P_i 的方向余弦由表 6.8 确定，所以可得

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} = & [(c_{1111}-c_{1122})\cdot(\sigma_{11}\cos^2\varphi+\sigma_{22}\sin^2\varphi)+c_{1212}\cdot\sigma_{12}\sin2\varphi]\sin^2\psi\\ & +c_{1122}\cdot(\sigma_{11}+\sigma_{22})\end{aligned} \tag{6.53}$$

表 6.8 实验坐标系 L_i 和试样坐标系 P_i 的方向余弦

	$P_1(R)$	$P_2(T)$	$P_3(N)$
L_1	$\cos\varphi\cos\psi$	$\sin\varphi\cos\psi$	$-\sin\psi$
L_2	$-\sin\psi$	$\cos\varphi$	0
L_3	$\cos\varphi\sin\psi$	$\sin\varphi\sin\psi$	$\cos\psi$

这时，主应力轴若与晶体轴重合，仍可得 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 线性关系，但其斜率一般不能求得所测方向的应力。若 L_i、P_i 和 A_i 三个坐标系不重合，P_i 和 L_i 坐标系的方向余弦 ω_{ij} 由表 6.8 给出，P_i 和 A_i 的方向余弦为 π_{ij}，L_i 和 A_i 的方向余弦为

μ_{ij}，则相互关系如下

$$
\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} \mu_{21} \\ \mu_{22} \\ \mu_{23} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{21} & \pi_{31} \\ \pi_{12} & \pi_{22} & \pi_{32} \\ \pi_{13} & \pi_{23} & \pi_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega_{21} \\ \omega_{22} \\ \omega_{23} \end{pmatrix} \\
&\begin{pmatrix} \mu_{11} \\ \mu_{12} \\ \mu_{13} \end{pmatrix} = \boldsymbol{L}_2 \times \boldsymbol{L}_3
\end{aligned} \tag{6.54}
$$

若晶体为均匀连续体，晶粒间无交互作用，则可得

$$
\varepsilon'_{33} = c'_{33ij} \cdot \sigma'_{ij} \tag{6.55}
$$

式中，c'_{33ij} 为材料在试样坐标系 L_i 的弹性柔度。设试样坐标系中的应力为 σ_{ij}，晶体的弹性柔度为 c_{mnop}，则可根据这里变换公式得

$$
\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= \omega_{js} \cdot \omega_{jt} \cdot \sigma_{st} \\
c'_{33ij} &= \mu_{3m} \cdot \mu_{3n} \cdot \mu_{io} \cdot \mu_{jp} \cdot c_{mnop}
\end{aligned} \tag{6.56}
$$

在立方晶系中，弹性柔度 c_{1111}、c_{1122} 和 c_{1212} 为独立变量, 所以应力应变关系中与 ψ 角有关的量只有 ω_{12} 和 ω_{11}。仍设试样表面为平面应力状态，故有

$$
\sigma_{\varphi} = \sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi \tag{6.57}
$$

将其代入式 (6.55) 并展开 $\omega_{ji} \cdot \omega_{ji} \cdot \sigma_1$，则有

$$
\left.
\begin{aligned}
&\omega_{1S}\omega_{jt}\sigma_{St} = \sigma_{\varphi} - \sigma_{\varphi}\sin^2\psi, && i=j=1 \\
&\omega_{2S}\omega_{2t}\sigma_{St} = (\sigma_{11} + \sigma_{22}) - \sigma_{\varphi}, && i=j=2 \\
&\omega_{3S}\omega_{3t}\sigma_{St} = \sigma_{\varphi}\sin^2\psi, && i=j=3 \\
&\omega_{1S}\omega_{2t}\sigma_{St} = \left[\frac{1}{2}\sin 2\varphi(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \right. \\
&\qquad\qquad \left. +\sigma_{12}\cos 2\varphi\right]\cos\psi, && i \neq j = 1,2 \\
&\omega_{2S}\omega_{3L}\sigma_{St} = [(\sigma_{22} - \sigma_{11})\cos\varphi\sin\varphi \\
&\qquad\qquad -2\sigma_{12}\sin^2\varphi]\sin\psi, && i \neq j = 2,3 \\
&\omega_{1S}\omega_{St}\sigma_{St} = [\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{22}\sin\varphi\cos\varphi \\
&\qquad\qquad +\sigma_{12}\sin 2\varphi]\sin 2\psi/2, && i \neq j = 1,3
\end{aligned}
\right\} \tag{6.58}
$$

从式 (6.58) 可知，当 $i = j$ 时，$2\theta \sim \sin^2\psi$ 永远保持线性关系；而一旦 $i \neq j$，线性关系即被破坏，这时出现 $\cos\psi, \sin\psi$ 和 $\sin 2\psi$ 的非线性项。这正是它们产生

$2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线的异常 (oscillation) 现象。c'_{33ij} 与晶体坐标系中的 c_{mnop} 在这里变换关系为

$$c'_{33ij} = \mu_{3m} \cdot \mu_{3n} \cdot \mu_{io} \cdot \mu_{jp} \cdot c_{mnop} \tag{6.59}$$

可改写为

$$c'_{33ij} = c_{1122}\delta_{ij} + 2c_{1212}\delta_{3i}\delta_{3j} + c_0(\mu_{3k}^2 \cdot \mu_{ik} \cdot \mu_{jk}) \tag{6.60}$$

其中，$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$；$c_0 = c_{1111} - c_{1122} - 2c_{1212}$。

利用式 (6.60) 可讨论不同晶面族的 ε'_{33}。下面对其分别进行讨论。

1. 衍射面为 (hhh) 晶面族的方法

$\mu_{3j} = 1/\sqrt{3}(j = 1, 2, 3)$，且有

$$\mu_{3k}^2 \cdot \mu_{ik} \cdot \mu_{jk} = \begin{cases} 1, & i = j = 1, 2, 3 \\ 0, & i \neq j \end{cases} \tag{6.61}$$

再利用式 (6.55)、式 (6.58) 和式 (6.60) 可得

$$c_{33} = 2c_{1212} \cdot \sigma_\varphi \cdot \sin^2\psi + (c_{1212} + c_0/2) \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \tag{6.62}$$

这时，$2\theta \sim \sin^2\psi$ 呈线性关系。

2. 衍射面为 $(h00)$ 晶面族

有 $\mu_{31} = \mu_{32} = 0, \mu_{33} = 1$，因为两个相互垂直矢量点积为零，所以 $\mu_{13} = \mu_{23} = 0$。同样得

$$\varepsilon'_{33} = (c_{1111} - c_{1122}) \cdot \sigma_\varphi \cdot \sin^2\psi + c_{1212} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \tag{6.63}$$

这里也保持 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 的线性关系。利用式 (6.60) 和式 (6.61) 均可由曲线 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 的斜率求得所测方向的应力值。尽管有 100% 的织构金属材料，如果选取 (hhh) 和 $(h00)$ 晶面族作为衍射面，那么 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线的异常 (oscillation) 现象就消失。目前习惯把 (hhh) 和 $(h00)$ 称为 “H 晶面”，故用 (hhh) 和 $(h00)$ 作测定织构材料应力的方法称为 “H 晶面法”。

3. 非 H 晶面法

对于 $(hh0)$ 晶面，则有 $\mu_{31} = \mu_{32} = 1/\sqrt{2}$，且有 $\mu_{11} = \mu_{12}, \mu_{21} = -\mu_{22}$，同样方法可得

$$\varepsilon'_3 = (2c_{1212} + \mu_{21}^2 \cdot c_0) \cdot \sigma_\varphi \cdot \sin^2\psi + \frac{1}{2}c_0 \cdot \sigma_\varphi + \mu_1^2 \cdot c_0 \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

$$+ 2c_0\mu_{11}\mu_{21}\left[\frac{\sin 2\varphi}{2}(\sigma_{22}-\sigma_{11})+\sigma_{22}\cos 2\varphi\right]\cos\psi \tag{6.64}$$

这里多了一项 $\cos\psi$，所以 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 的线性关系被破坏，出现异常现象。选取不同的非 H 晶面还将出现 $\sin\psi$ 或 $\sin 2\psi$ 项，这些都会造成 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线的非线性化，但非线性化的大小却取决于 $\cos\psi$、$\sin\psi$、$\sin 2\psi$ 三项的系数，主要是 c_0 和 $\sigma_{ij}(\sigma_{11},\sigma_{12},\cdots)$。若 c_0 越大，表明 $c_{1111} \gg c_{1122}+c_{1212}$，则晶体的各向异性越显著，应力值也越大。事实证明上述理论分析是正确的。

由 c_0 的大小产生的影响，给了人们一个启示，即弹性各向影响对织构材料应力测定影响很大。但作为晶体来说，不同晶面族其各向异性程度并不相同，例如，若晶面多重性因子越大，如纯铁的 (732)、(651) 面，(721)、(633)、(552) 及 (710)、(550)、(543) 面等，尽管有织构，使衍射线强度出现异常，但因 c_0 很小，故 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线的异常现象就很不明显，基本保持线性，因而仍可用作应力测定。

对于具有织构的金属材料，在选择适合的辐射 (波长) 后，可根据具体情况选用 H 晶面法或高指数晶面法来测定其残余应力。当然，必须针对材料、辐射波长、衍射晶面等来标定应力弹性常数 K_1、K_2、K_2' 等。

6.8　薄膜和表面宏观应力的衍射测定

薄膜和表面宏观应力的衍射测定有共同点，也有一定差别。共同点是：①都有自由表面，因此 $\sigma_{33}=0$；②在射线的穿透 (参与衍射) 范围内能忽略应力梯度的存在，故属二维应力状态。不同点是：①薄膜在厚度方向的应力有一个分布，一般需要测定应力随深度的变化, 而薄膜应力测定一般能忽略这个问题；②薄膜可能存在织构，需有织构的各向异性问题来处理；③表面应力测定是测定表面和近表面区域内的应力，一般应考虑使用 3.2.6 节所介绍的掠入射 X 射线衍射方法。

常规应力测量方法在薄膜材料中会遇到一些困难，测量结果误差较大。为了提高测量精度，最好采用掠射法。

同倾法和侧倾法通过简单叠加即可得到掠射法衍射几何，如图 6.12 所示。图中 $AABB$ 为对称衍射的位置，即一般进行晶体结构和相分析的位置；$AABB$ 转换到 $A'A'B'B'$ 时，为同倾法的负 ψ 应力测定位置；试样维持在 $AABB$ 位置，但绕 ψ' 轴转动至 ψ' 位置，则为正 ψ 侧倾法测定应力的位置。

掠射法操作时，首先是试样按同倾法负 ψ 方向转动至 $A'A'B'B'$ 位置，然后让 ψ 轴转动试样至 $A''A''B''B''$ 位置 (图中 $B''B''$ 一侧未标出)，α 为掠射角，ω 为预设的转动角，作薄膜结构分析时，可固定 $\psi=0$，测出一系列晶面的 2θ 值；作薄膜应力分析时，则应逐次改变 ψ 测出某晶面 2θ 的变化。经推导，假设试样是均匀、

连续、各向同性的，对于平面应力状态的应力测定公式为

$$2\theta = \left(\frac{\sigma_{11}}{K}\cos^2\omega\right)\sin^2\psi - \left(\frac{\sigma_{12}}{K}\sin 2\omega\right)\sin\psi + \frac{\sigma_{22}}{K}\sin^2\omega + \frac{2\nu}{E}\cot\theta_0\frac{180}{\pi}(\sigma_{11}+\sigma_{22}) + 2\theta_0 \tag{6.65}$$

式中，2θ 为衍射角，是待测参量；ψ 表示试样表面法线与衍射面法线的夹角，相当于自变量；ω 为掠射法的预设角，可根据要求的测试深度予以改变；$2\theta_0$ 为无应力条件的衍射角；K 为 X 射线应力常数，其值为

$$\frac{1}{K} = -\frac{1+\nu}{E}\cdot 2\tan\theta_0\cdot\frac{180}{\pi} \tag{6.66}$$

在通常情况下，以 $2\theta \sim \sin\psi$ 作最小二乘抛物线拟合，即可求出 3 个应力分量。当试样处于双向等轴应力状态时，$\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma, \sigma_{12}=0$，式 (6.65) 可简化为

$$2\theta = \frac{\cos^2\omega}{K}\cdot\sigma\cdot\sin^2\psi + \left(\frac{\sin^2\omega}{K} + \frac{4\nu}{E}\cdot\cos\theta_0\frac{180}{\pi}\right)\cdot\sigma + 2\theta_0 \tag{6.67}$$

公式的导出要求试样满足弹性各向同性条件，并认定在 X 射线有效穿透深度内，薄膜沿深度方向不存在大的应力梯度和成分梯度，对薄膜显然应设法予以验证，方法之一是直接测试数据是否符合 $2\theta \sim \sin\psi$ 抛物线规律。徐可为、高润生等采用下述方法，注意到 $\sin\psi$ 具有奇函数性质，设

$$2\bar{\theta} = \frac{1}{2}(2\theta_{+\psi} + 2\theta_{-\psi}) \tag{6.68}$$

式中，$2\theta_{+\psi}$ 和 θ_{ψ} 分别为 $+\psi$ 测量和 ψ 测量的衍射角，则有

$$\begin{aligned} 2\bar{\theta} &= \frac{\sigma_{11}}{K'}\cdot\sin^2\psi + c \\ K' &= K/\cot^2\omega \end{aligned} \tag{6.69a}$$

其中

$$c = \frac{\sigma_{22}}{K}\cdot\sin^2\omega + \frac{2\nu}{E}\cdot\cot\theta_0\cdot\frac{180}{\pi}(\sigma_{11}+\sigma_{22}) + 2\theta_0 \tag{6.69b}$$

则可根据 $2\bar{\theta} \sim \sin^2\psi$ 的线性程度判断方法的适用性，且可直接通过线性拟合求得 σ_{11}，样品在自身平面内转动 $\pi/2$，重复上述给出可得 σ_{22}，这与传统方法有相同形式，若 $2\bar{\theta} \sim \sin^2\psi$ 偏离直线，则表明试样反常，必须寻求其他方法。较之方法一，测试量大一倍，但可用来判定方法的适用性。问题是 K' 较传统方法的 K 大很多，为减小数据处理误差，处理时应尽量选用 K 值较小的衍射晶面。此外，应优先选用平行光束，并在垂直方向予以遮挡，尽量避免样品上掠射面积过大引入的定峰误差。

掠射法的明显优点是大大降低了 X 射线的有效穿透深度 τ 及其随 ψ 的变化幅度，如果认为 X 射线的有效穿透深度是指该深度内的衍射强度占全部衍射强度的 67%，则简单推导得

$$\tau = \frac{(\sin^2\theta - \sin^2\omega)\cdot\cos\psi}{2\mu_L\cdot\sin\theta\cdot\cos\omega} \tag{6.70}$$

式 (6.70) 在 $\omega = 0°$ 时，等同于侧倾法；在 $\psi = 0°$ 时，等同于同倾法，图 6.13 以 TiN 为例，给出对应 3 种测量方法的 τ 值随 $\sin^2\psi$ 的变化。取 TiN 的 (422) 晶面，$\mathrm{CuK_\alpha}$ 计算衍射角 $2\theta_0$ 和线吸收系数 μ_L。掠射法的预设角 ω 不能任意增大，其值受掠射角的限制，即 $\omega = \theta_0 - \alpha_0, \alpha$ 越小或 ω 越大，掠射程度越大，相应的测量深度随之发生变化。图 6.13 分别取 ω=55° 和 5° 进行比较。

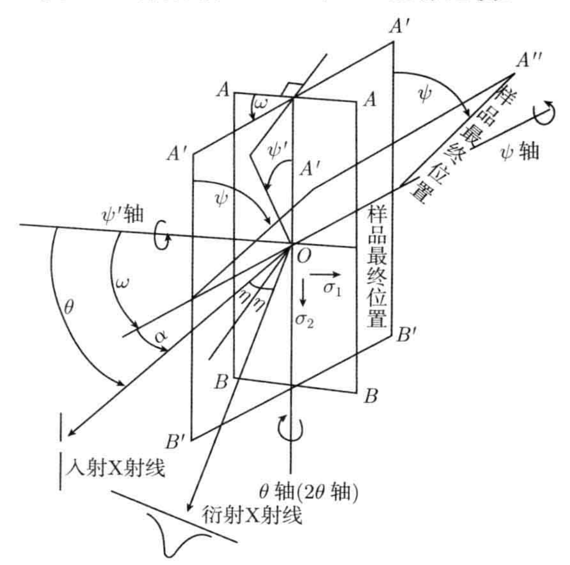


图 6.12 掠射法衍射几何及操作示意图

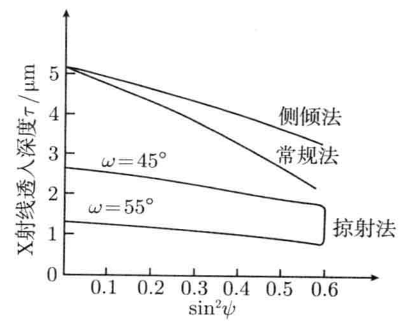


图 6.13 三种方法的 X 射线穿透深度的比较

TiN(422) 晶面，$\mathrm{CuK_\alpha}$ 辐射

可以看出，掠射法的 τ 值最小，且 ω 越大，其值越小。因此，有可能根据薄膜厚度，选择合适的掠射角。此外掠射法的 τ 值随 $\sin^2\psi$ 的变化最小，小的掠射角尤其如此，因此掠射法对应力梯度或成分梯度不敏感，$2\bar{\theta}\sim\sin^2\psi$ 较易保持直线性。薄膜大多为丝织构类型，比较而言，同倾法和侧倾法的 ψ 角均在垂直于膜面的平面内变化，晶体取向的影响较大，掠射法的 ψ 变化平面与样品倾斜时的法线平面夹角成 ω，倾斜变化相对较小。因此，掠射法实际上也越大程度上避开了择尤倾斜的影响。

图 6.14 是高速钢 M_2 基体上等离子增强化学气相沉积 (PCVD)TiN 薄膜的侧倾法测定的结果，沉积温度约 560 ℃, 膜厚 3~4μm。显然，对于这种特定情况，$2\theta\sim\sin^2\psi$ 严重偏离直线，传统的 $\sin^2\psi$ 难以求得应力值。改用掠射法，其结果如图 6.14 所示，其中 2θ 均为 $\pm\psi$ 测量的平均值。掠射角较大时，$2\theta\sim\sin^2\psi$ 中难以恢复线性，说明各种复杂因素的影响未能彻底避免，减小掠射角至 $\omega=40°, 2\bar{\theta}\sim\sin^2\psi$ 基本成直线。据此，求得薄膜应力为 -0.5MPa。在 $2\theta\sim\sin^2\psi$ 具备线性的情况下，掠射法应与传统方法兼容。

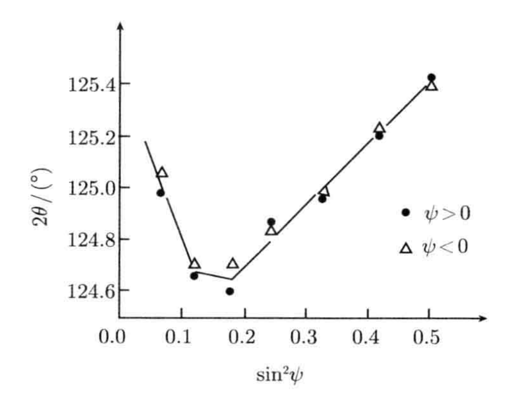


图 6.14　PCVD 制备的 TiN 薄膜 (~3.5μm) 侧倾法测定结果

图 6.15 给出 800°C 沉积后经 650°C 真空退火的测定结果，膜厚 8~10μm. 其中图 6.15(a) 按侧倾法测试，相当于掠射法 $\omega=0°$，由直线关系计算的薄膜应力为 -2.77GPa; 图 6.15(b) 和图 6.15(c) 按 $\omega=30°$ 和 $\omega=40°$ 重新测试 $2\bar{\theta}\sim\sin^2\psi$ 仍有良好线性，由此应力测定值分别为 -2.54GPa 和 -3.29GPa，两种方法所得结果也符合。不同 ω 实际对于不同测量深度，通常以 ψ=30° 的透射深度作为平均测量深度，图 6.16 给出的三种测量深度分别为 4.4μm，3.4μm 和 2.6μm，结果表明，PCVD 制备的 TiN 薄膜在外表层具有较大应力，由此判定薄膜应力随膜厚的增加而增加，这与厚膜易发生剥落的工艺实践一致。

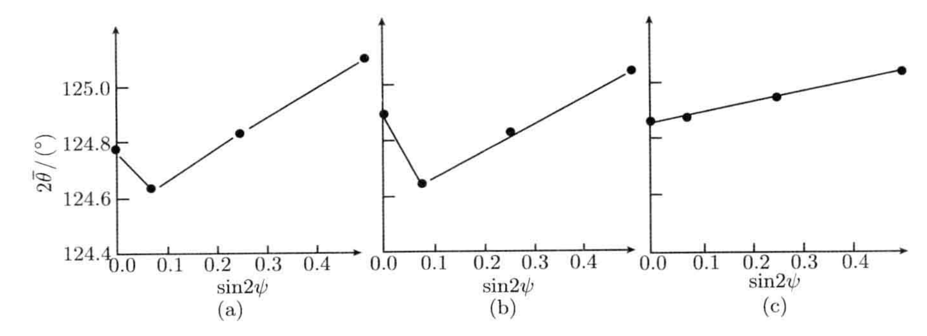


图 6.15 PCVD 制备 TiN 薄膜 (~9μm) 真空退火后不同掠射角的测定结果

(a) $\omega = 20°$; (b) $\omega = 30°$; (c) $\omega = 40°$

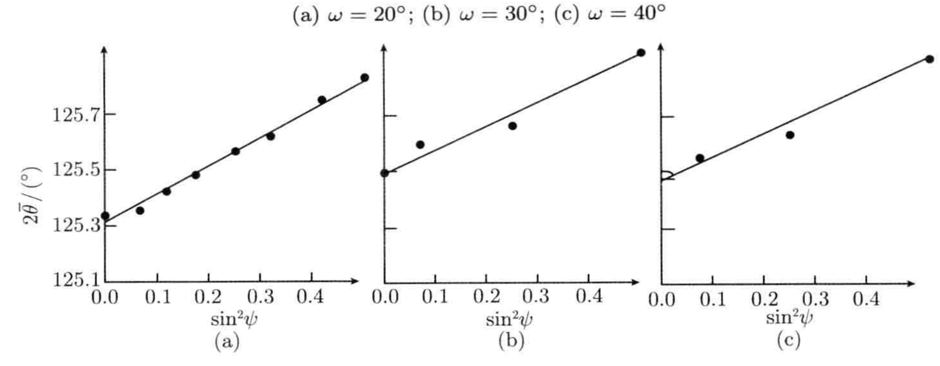


图 6.16 PCVD 制备 TiN 薄膜 (~9μm) 真空退火后不同掠射角的测定结果

(a) $\omega = 0°, \sigma_x = -2.77\text{GPa}$，$\tau = 4.4\mu\text{m}$; (b) $\omega = 30°, \sigma_x = -2.54\text{GPa}$，$\tau = 3.4\mu\text{m}$;

(c) $\omega = 40°, \sigma_x = -3.29\text{GPa}$，$\tau = 2.6\mu\text{m}$

参考文献

安正植，王文宇. 1990. X 射线应力测定方法. 长春: 吉林大学出版社.

何家文, 徐可为, 李家宝. 1988. Chin. J. Met. Sic. Technol., 4: 98–102.

徐可为, 高润生, 于利根, 等. 1994. 薄膜应力测定的 X 射线掠射法. 物理学报, 43(8): 1295–1300.

袁发荣, 伍尚礼. 1987. 残余应力的测试与计算. 长沙: 湖南大学出版社.

张定铨, 何家文. 1999 材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用. 西安: 西安交通大学出版社.

Doelle H. 1979. J. Appl. Cryst., 12:489–501.

EN. 2008. 15305-2008. Non-destructive Testing - Test Method for Residual Stress analysis by X-ray Diffraction.

Hauk V. 1997. Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods. Amsterdam: Ejsevier.

Hauk V, Vaessen G. Z. Fuer Metallkde., 1985, 76:640.

Marion R H, Cohen J B. 1974. Adv. X-ray Anal. 18, 466–501.

Mittemeijer E J, Scardi P. 2004. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials Berlin，Springer.

Noyan I, Cohen J B. 1987. Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation. Berlin: Springer.

NoyanI C, Coben J B. 1984. Adv. X-ray Anal., 27: 128.

Welzel U, Ligot J, Lamparter P, et al. 2005. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. J. Appl. Cryst., 38:1–29.

Welzel U, Ligot J, Lamparter P, et al. 2005. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. J. Appl. Cryst., 38:1–29.

第 7 章　应变衍射测量实验技术和误差

在介绍了宏观应力测定的一般原理和方法、各向同性试样及各向异性试样应力分析技术之后，那么根据所要求测定的对象、所使用的仪器和方法怎样在实验技术上和从实验测量参数的选择上保证获得可靠的测量数据，用什么数据处理方法从原始数据获得所要测定的结果都是十分重要的，此外还涉及误差问题。本章将简要讨论有关问题。

7.1　应变衍射测量的对象和要求

7.1.1　测定对象

测定对象是多种多样和千变万化的，大致可分为：加工的部件，如各种冷加工、热加工的部件，有时可取样送实验室进行测试；已经安装在整机上工作运行中的部件，这一般只能到现场进行测试；研究者根据实验需要而设计的各种各样目的试样，一般均在实验室进行测试研究。至于欲要测试的材料种类那也是多种多样的。

为了真实且准确地测量材料中或部件中实际存在的内应力，对被测试样均需满足一定的要求。因此，需要了解试样表面状态对应力测定影响的各种因素。

7.1.2　试样表面状态的影响

由于 X 射线对试样表面的穿透深度很小，衍射仅能反映试样表面层的状况，当然中子衍射则能反映的深度要大很多。因此，被测量试样的表面状态对衍射应力测定的影响是很大的。如果试样表面有污垢、氧化层或涂层，则会吸收和散射入射线，使得表面层的应力状态测不出来或测量的结果不真实。例如，试样表面经过切削、研磨或机械抛光等处理，在试样表面会产生由加工引起的附加残余应力。为了获得真实的残余应力，必须用电解抛光等方法处理，以去除附加层 (污染层和加工层)，露出试样的真实表面。电解抛光的条件可根据具体情况选定。例如，碳钢试样电解液可用 50mL 高氯酸加 1000mL 醋酸，以不锈钢板为负极，一试样为正极，电流密度约为 0.1A/cm^2。当没有条件进行电解抛光时，先深腐蚀去附加层 (对钢试样，用 30%硝酸酒精溶液)，然后用细砂纸将腐蚀后的粗糙面磨光，再用 10%硝酸酒精溶液侵蚀，就可以得到比较满意的表面。

对于需要保留原始态的试样，如经过喷丸、表面淬火等表面处理的试样，或断开表面等，其表面上留有凹凸不平或有氧化皮等，不允许作任何处理。对于这类试

样要根据具体情况进行适当处理，使之能得到较准确的应力值。但必须记住，影响应力测定准确度的原因是：对粗糙表面试样的凸起部分衍射贡献大，但它释放部分应力，使测得应力值偏低；对于表层内应力梯度较大的试样，表面粗糙程度对应力梯度测量的影响更大。

为测定应力沿层深的分布，可以用电解腐蚀的方法进行逐层剥离，然后进行应力测量；或者先用机械法快速剥层至一定深度，再用电解腐蚀法去除机械附加应力层。剥层后，可能出现一定程度的应力释放，可参考有关文献进行修正。

7.1.3 试样形状对应力测定的影响

1. 表面弯率试样对应力测定的影响

对机械零部件进行应力测定时，经常遇到曲面部位的应力测定问题。例如，轴类、圆试棒等属于凸起面；齿轮根部、曲轴圆角部位等属于凹面。

在讨论曲面问题之前先考查一下平面的情况。对于平面，由于入射线的水平发散度很小，故可认为光束照射到平面各点的 ψ_0 角是不变的。在晶面法线中 $\varphi\psi$ 方向的应变 $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 为

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2}\cot\theta_0 \cdot (2\theta_\psi - 2\theta_0) \tag{7.1}$$

对于平面应力状态有

$$\begin{aligned} &\frac{1+\nu}{E}\sigma_\varphi \sin^2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}) = -\frac{1}{2}\cot\theta_0 \cdot (2\theta_\psi - 2\theta_0) \\ &2\theta_\psi = -\frac{2(1+\nu)}{E}\sigma_\varphi \sin^2\psi \cdot \tan\theta_0 + \frac{2\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22})\tan\theta_0 + 2\theta_0 \\ &\quad\;\; = \frac{\sigma_\varphi}{K_1}\sin^2\psi + c \end{aligned} \tag{7.2}$$

式中

$$\begin{aligned} K_1 &= -\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0 \\ c &= \frac{2\nu}{E}\cdot\tan\theta_0\cdot(\sigma_{11}+\sigma_{22}) + 2\theta_0 \end{aligned} \tag{7.3}$$

其中，c 是与 ψ 角无关的常数。有时可把式 (7.2) 写成

$$\begin{aligned} 2\theta_\psi &= a\sin^2\psi + c \\ a &= \frac{\sigma_\varphi}{K_1} \end{aligned} \tag{7.4}$$

这就表明，对某一 ψ 角值，可以得到一个峰位为 $2\theta_\psi$ 的衍射线。对平面属于偏向光束入射，ψ 角在不同位置上 a 是不变的定值，因此有

$$\frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial\sin^2\psi}=a=\frac{\sigma_\varphi}{K_1}$$
$$\text{或}\quad \sigma_\varphi=K_1a=K_1\frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial\sin^2\psi}=K_1M \tag{7.5}$$

这说明 ψ 角与衍射线的峰位无关，只要有一个 ψ 角就有一个对应的峰位 $2\theta_\varphi$。

现在讨论曲面的情况，宽度为 b 的偏向光束照射到凹凸试样表面，如图 7.1 所示。很明显，光束照射到曲面的不同位置有不同的 ψ_0 角，ψ_0 角的变化峰位随光束宽度 b 的增大或曲率半径 r 的减小而增大，ψ_0 角的不同也就是 ψ 角不同，故 ψ 角在曲面上不是定值，而是试样的照射位置有一系列 ψ_n 值，即

$$\begin{aligned}2\theta_{\psi_1}&=a\sin^2\psi_1+c\\2\theta_{\psi_2}&=a\sin^2\psi_2+c\\&\ \ \vdots\qquad\quad \vdots\\2\theta_{\psi_n}&=a\sin^2\psi_n+c\end{aligned}\tag{7.6}$$

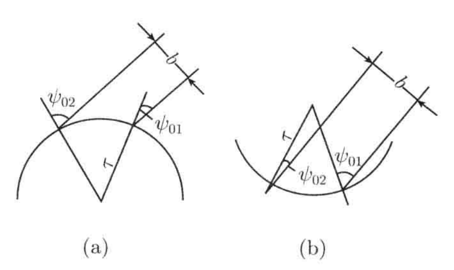


图 7.1 偏向光束照射曲面时得到 ψ_0 角

(a) 凸面；(b) 凹面

因此，在试样各点处的衍射线的峰位分别为 $2\theta_{\psi_1},2\theta_{\psi_2},\cdots,2\theta_{\psi_n}$，这些衍射线相互叠加才成为曲面常数的总衍射线。但 ψ 角增加时，试样对衍射线的吸收也将增加，故在各点发出的衍射线在接收处接收也将不同。因此，最后得到的衍射线峰值是 $2\theta_{\psi_1},2\theta_{\psi_2},\cdots,2\theta_{\psi_n}$ 的统计平均值。实验和初步计算可认为：$\overline{\sin^2\psi}=\eta\sin^2\psi$，并可将 $\eta(=90^\circ-\theta)$ 合并到应力常数中去。

对平面试样 (r 为无穷大)，$K'_1=4.23\times10^8\mathrm{Pa}/(^\circ)$，而当 $b/r=0.2$ 时，K'_2 将增大到 $5.2\times10^8\mathrm{Pa}/(^\circ)$, 如果射线的宽度为 4mm, 则这一数据可适用于半径为 20mm 的试样。

2. 直角形凹面圆角的影响

若零件有直角形凹面圆角，圆角根部有小平面，其法线 OA 与 x 轴成 45°，欲测定小平面上的应力 (图 7.2)，当入射角 ψ=0° 时，OA 同时为衍射面的法线，此

时 1 为入射线，$1'$ 为衍射线，且衍射线可以测量出来。当 $\psi \neq 0°$ 入射时，2 为入射线，$2'$ 为衍射线，为保证 $2'$ 线不被直角边挡住，必须保证 $\psi \leqslant 45° - \eta$。若用 CrK_α 辐射，α-Fe(211) 晶面，$\eta = 12°$，则 $\psi \leqslant 33°$, 由此可知 ψ 角的变化范围很小，故 $\sin^2\psi$ 法不能用。此时用侧倾法可以解决这个问题。

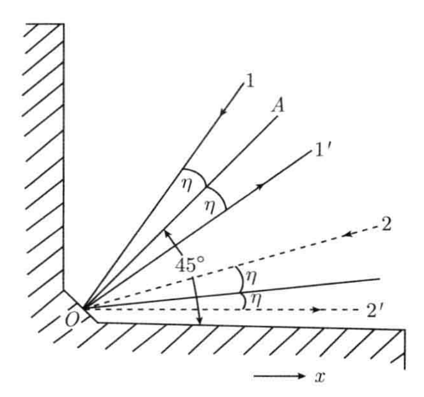


图 7.2　零件直角部位 ψ 角的限制

7.1.4　试样晶粒大小的影响

试样的晶粒大小直接影响衍射线的线形和测量准确度。若晶粒过大，参与衍射的晶粒数目减少，从而使衍射线不连续，衍射强度也不稳定，衍射峰形异常，峰位测定不准，其结果是测定的应力不可靠，重复性差。

在 X 射线应力测定中晶粒尺度的上限大体是 30μm, 但与测试条件紧密相关。如果晶粒超过 20~30μm，可采用一些特殊方法使参与衍射的晶粒增加。

(1) 回摆试样的方法.

对体积比较小，形状不复杂的试样，如实验室测量的试样，为了增加参与衍射的晶粒数目，可采用回摆试样的方法。若试样表面应力是均匀的，以试样表面法线为轴连续反复摆动或在试样表面的平面内来回平移试样，可以增加入射线的照射面积从而增加参与衍射的晶粒数目；如果试样表面应力不均匀，照射面积很小而且照射位置不能改变，这时以试样表面上的 X 射线照射位置为中心，以试样表面法线或应力测定方向为轴，在较小的角度范围进行摆动，同样可以增加照射面积，增加参与衍射的晶粒。

(2) 回摆入射线法.

回摆入射线方法是在静止不动的试样上，在 $\psi_0 \pm \Delta\psi$ 的角范围内回摆入射线，在不扩大照射区域的前提下，使参与衍射的晶粒数目有所增加，达到衍射线连续的目的。当试样上 $\Delta\psi$ 在 $\pm 3°$ 范围内回摆，即可得到无明显畸变的衍射线形。回摆法所得到的衍射线形是 $\psi \pm \Delta\psi$ 范围内各个方位角下分别获得线形的叠加结果，如

图 7.3 所示。但由于吸收因子的影响，方位角为 $\psi-\Delta\psi$ 的衍射强度高于方位角为 $\psi+\Delta\psi$ 的衍射线，所以在相同的 ψ 角下，由回摆法测得的衍射角与通常固定 ψ 测得值相比偏向高角度，而且在不同的 ψ 下，即使 $\Delta\psi$ 相同，偏离量也不同。因此，在回摆法的应力计算上会有误差，其解释如下：

根据 $\Delta d/d=-\cot\theta\cdot\Delta\theta$，可有

$$\Delta(2\theta)=-2\tan\theta_0\cdot\varepsilon_{\varphi\psi} \tag{7.7}$$

对于平面应力状态，则有

$$\Delta(2\theta)=-2\tan\theta_0\left[\frac{1+\nu}{E}\sigma_\varphi\sin^2\psi-\frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22})\right] \tag{7.8}$$

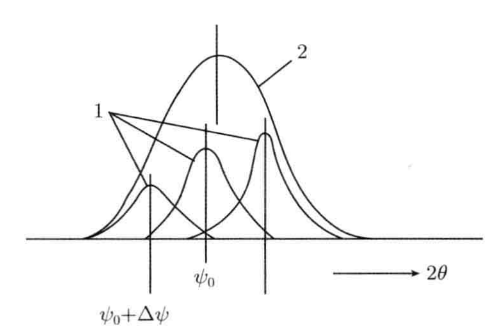


图 7.3　不同方位角的衍射线形叠加的示意图

1 为不同 ψ 的衍射角；2 为各个 ψ 角线形的叠加结果

从图 7.3 可以看出，回摆法测得的衍射角实际上是方位角 $\psi\pm\Delta\psi$ 范围内的加权平均值，即

$$\overline{\Delta(2\theta)}=\frac{\displaystyle\int_{\psi-\Delta\psi}^{\psi+\Delta\psi}\Delta(2\theta)\cdot A\cdot \mathrm{d}\psi}{\displaystyle\int_{\psi-\Delta\psi}^{\psi+\Delta\psi}A\cdot \mathrm{d}\psi} \tag{7.9}$$

可见 $\Delta(2\theta)$ 与 $\overline{\Delta(2\theta)}$ 是不一致的，故存在误差。

7.1.5　材料组织结构的影响

常规的 X 射线应力测量，只是对无粗晶和无织构的材料才有效，否则会给测量工作带来一定难度。对于非理想组织结构的材料，必须采用特殊的方法或手段来进行测试，但某些问题至今未获得较为圆满的解决。

当一束 X 射线照射到一块晶粒足够细小且无规则取向的多晶体时，那些满足布拉格方程的晶面将产生多个干涉圆锥，此时可在底片上留下一个个德拜环，如果

晶粒细小则这些德拜环是连续的。但如果晶粒粗大，德拜环则不连续，当探测器横扫过各个衍射环时，所测得衍射强度或大或小，衍射峰强度波动很大，依据这些衍射峰测得的应力值是不准确的。为使德拜环连续，从而获得比较满意的衍射峰形，必须增加参与衍射的晶粒数目。为此，对粗晶材料一般采用回摆法进行应力测量。目前的大多数衍射仪或应力仪，都具备回摆法的功能。

材料中的织构，主要是影响应力测量中 2θ 与 $\sin^2\psi$ 的线性关系，影响机制有两种观点：一种观点认为，2θ 与 $\sin^2\psi$ 的非线性，是由于在形成织构过程中的不均匀塑性变形所致；另一观点则认为，这种非线性与材料中各向异性有关，不同方位即 ψ 角的同族晶面具有不同的应力常数 K 值，从而影响到 2θ 与 $\sin^2\psi$ 的线性关系。由于理论认识上的局限，织构材料 X 射线应力测量技术一直未获得重大突破。目前唯一没有先决条件并具有一定实用意义的方法是，测量高指数的衍射晶面。选择高指数晶面，增加了所采集晶粒群的晶粒数目，从而增加了平均化的作用，削弱了择优取向的影响。这种方法的缺点是，对于钢材必须采用波长很短的 MoK_α 线，而且要滤去多余的荧光辐射，所获得的衍射峰强度不高。

7.1.6　测点位置设定

对于一个实际试样，应根据应力分析的要求，结合试样的加工工艺、几何形状、工作状态等综合考虑，确定测点的分布和待测应力的方向。校准试样位置和方向的原则为：①测点位置应落在测角仪的回转中心上；②待测应力方向应处于 ψ 平面以内；③测角仪 $\psi=0°$ 位置的入射光与衍射光的中线应与待测点表面垂直。

7.2　测量参数选择和设置

在常规 X 射线衍射分析中，选择正确的测量参数，目的是获得完整且光滑的衍射谱线。而对于 X 射线应力测量，除满足以上要求外，还必须考虑诸如 φ,ψ 的角设置、辐射波长、衍射晶面以及应力常数等因素的影响。

7.2.1　φ 和 ψ 角设置

从 3.4.3 节对 φ 旋转和 ψ 旋转的实质的讨论得知，φ 旋转和 ψ 旋转是为了获得选定衍射面在试样平面不同方位 (φ) 和表面的倾斜 (ψ) 不同空间位置晶面间距的变化。

如果被测材料无明显织构，并且衍射效应良好，衍射计数强度较高，在每一个 φ 角下只设置两个 ψ 角即可，如较为典型的 0°-45° 法，这样在确保一定测量精度的前提下，可以提高测量的速度，节省仪器的使用资源。

一般情况是，在每个 φ 角下，ψ 角设置越多则应力测量精度就越高。当 $\varepsilon_{\varphi\psi}$(或

$d_{\varphi\psi}$, 或$\theta_{\varphi\psi}$) $\sim \sin^2\psi$ 呈线性关系时，至少也应设置 4 个 ψ 角，如 ψ 角可设置为 0°、25°、35° 及 45°，这是一种较为典型的 ψ 角系列；当 $\varepsilon_{\varphi\psi}$(或$d_{\varphi\psi}$, 或$\theta_{\varphi\psi}$) $\sim \sin^2\psi$ 不呈线性关系时，ψ 在 0°～90° 内设置点越多越好，一般应根据试样的形状和状态选择 ψ 为 0°、±20°、±30°、±40°、±50°、±60°、±70°、±80° 和 ±90°，不应少于 10 个点。对于多 ψ 角情况的应力测试，ψ 角间隔划分原则是尽量确保各个 $\sin^2\psi$ 值为等间隔。

其实 φ 角的设置也是重要的，特别是单个反射的 φ 积分法和 $\cos^2\varphi$ 时，在三轴应力状态分析时显得更为重要。如设置 φ 分别等于 0°，45°，90° 时，分别测得 $d_{0°\psi}, d_{45°\psi}, d_{90°\psi} \sim \sin^2\psi$ 的关系，这给求解 6 个应变和应力分量带来方便。

前面是从需要测量未知分量多少来考虑，然而它们还受所用仪器的限制，例如，使用粉末 X 射线衍射仪和同倾法 (有人称为常规法)，还要看是 θ/θ 扫描衍射仪还是 $\theta/2\theta$ 扫描衍射仪；如果是前者，由于 X 射线源可动而试样不动，ψ 角的设定比较方便，而且可正可负，但正负 ψ 角时衍射几何有明显差别，如图 7.4 所示。对于准聚焦几何，由于入射线有一定的发散度，平板试样上被照射的面积相对于测角仪轴对称。该不对称的照射宽度随 ψ 角绝对值的增大而增大，$-\psi$ 角方向更为重要，并与 θ 角有关。侧倾法则不然，不管 ψ 角大小如何，入射角和反射角一直保持相等，其光路始终是对称而等值的，如图 7.5 所示。此外在正负 ψ 角方向的衍射几何也完全相同，因此侧倾法的相对吸收和已知 ψ 角及 θ 角无关。这就是说，无论是高衍射角还是低衍射角的衍射线，也不论在 $+\psi$ 角或 $-\psi$ 角方向测量，都不用进行吸收修正，这就大大简化了测试数据的处理工作。

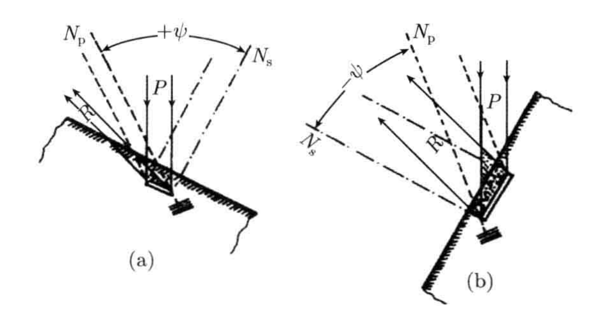


图 7.4　衍射仪同倾法中在相同入射束下正 (a)、负 (b) ψ 角时衍射几何的差别

N_s 为试样表面法线；N_p 为衍射面法线；P 为入射线；R 为衍射线

如果是 $\theta/2\theta$ 扫描衍射仪，因 X 射线源是固定不动的，只能转动试样，ψ 角的设定只能是一个方向；如果使用的设备是应力仪，还要看是单个探测器还是对称安置的双探测器，等等。φ 角的设定也有类似情况，如果使用粉末衍射仪，又不带应力附件，φ 角的改变较为困难，若带有应力附件则方便得多。

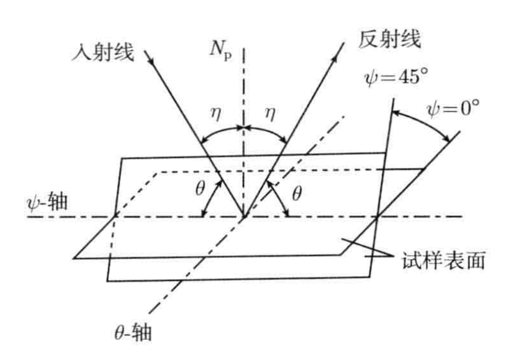


图 7.5 衍射仪侧倾法的对称衍射几何

7.2.2 辐射波长与衍射晶面

为减小测量误差，在应力测试过程中尽可能选择高角衍射，而实现高角衍射的途径则是选择合适辐射波长及衍射晶面。由于 X 射线应力常数 K 与 $\cot\theta_0$ 值成正比，而待测应力又与应力常数成正比，因此布拉格角 θ_0 越大则 K 越小，应力的测量误差就越小。此外，选择高角衍射还可以有效减小仪器的机械调整误差等。

对于特定的辐射波长即靶材类型，结合具体情况综合考虑，选择出合适衍射晶面，尽量使衍射峰出现在高角区。而对于特定的晶面，波长改变时衍射角也必然变化，通过选择合适波长即靶材可以将该晶面的衍射峰出现在高角区。此外，辐射波长还直接影响穿透深度，波长越短则穿透深度越大，参与衍射的晶粒就越多。对于某些特殊测试对象，有时要使用不同波长的辐射线。

7.3 衍射峰位的测量

在本书所研究的内应力测定中，对于宏观内 (第一类) 应力的测定峰位尤其重要，对于微观 (第二类) 应力的测定衍射线形的半高宽尤为重要。

7.3.1 测定衍射峰位的方法

无论是现代衍射仪还是应力测定仪，仪器的操作和数据处理几乎都程序化了，但测定峰仍有多种方法可供选用。

(1) 顶峰 (最大值) 法。以测量所得的衍射强度数据连接成光滑曲线的强度最大值所对应的角位置顶作峰位。

(2) 抛物线法。方法的前提是认为在衍射线的峰位附近的线形可用抛物线来描述。由此，如果知道在衍射线峰位附近线形中的 3(或 5) 点或更多点的坐标，就能求出与这些点相适应的抛物线方程，进而算出抛物线顶点的坐标，以顶点的角位置作衍射线峰位的位置。具体方法是：在衍射峰的两侧取等角间距处 $\theta-\delta$、θ、$\theta+\delta$，3(5)

点的衍射强度 $I_{\theta-\delta}$、I_θ、$I_{\theta+\delta}$，如图 7.6 所示，则按式 (7.10) 计算衍射线的峰位

$$\theta_{\mathrm{B}}=\theta+\frac{\delta}{2}\left(\frac{3a+b}{a+b}\right) \tag{7.10}$$

式中，a、b 如图 7.6 所示。

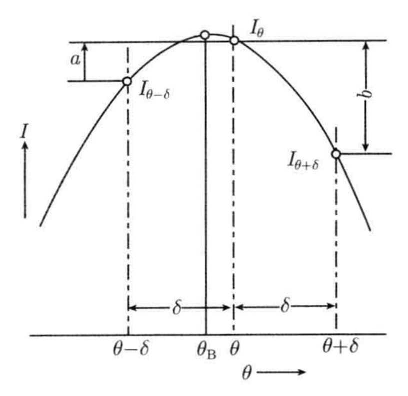


图 7.6 测定衍射线峰位的三点抛物线法

(3) 弦中点法。在衍射线最大强度的 1/2，2/3，3/4，4/5 等处，平行于背景线作直线与衍射线形的连翼分别相交，这些直线称为衍射线的弦，以弦的中点为衍射的峰位。作为弦中点的推广，可以在不同顶点强度位置作弦，连接这些弦的中点并外推到与衍射线形相交，以这个交点的角位置作为衍射线的峰位。

(4) 衍射线质心法。设衍射线的质心位置 θ_{C} 为衍射线的峰位置。由于它是依靠整个衍射线形来确定，因而有较高的准确性，采用日益广泛，特别是借助计算机处理更为方便。θ_{C} 的定义是

$$\theta_{\mathrm{C}}=\frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\theta I_{(\theta)}\mathrm{d}\theta}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}I_{(\theta)}\mathrm{d}\theta}\approx\frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{n}I_i\theta_i}{\displaystyle\sum_{i=1}^{n}I_i}=\frac{\displaystyle\sum_{i=1}^{n}(I_i^0\theta_i-I_i^{\mathrm{b}}\theta_i)}{\displaystyle\sum_{i=1}^{n}(I_i^0-I_i^{\mathrm{b}})} \tag{7.11}$$

$$\theta_{i+1}=\theta_i+\delta$$

式中，I_i^0 和 I_i^{b} 分别为 θ_i 角位置时的衍射线形的实际测量强度和背景强度；δ 为分阶扫描的宽度。在实际工作中，积分不能从 $-\infty$ 到 ∞，而要进行一定的截断操作，才能用求和的方法完成积分计算。由于截断位置会影响质心的位置，故需要对所用光谱的线形作相应的截断。也就是说，求取衍射线的质心位置必须与光谱线的质心位置相对应。确定质心截断操作有多种方法，下面介绍泰勒 (Taylor) 等方法。这种截断方法要求截断限的选取要使得截断限、衍射线和背景线所围的区域的质心在波长坐标上平分截断区间，如图 7.7 所示。求质心的步骤如下。

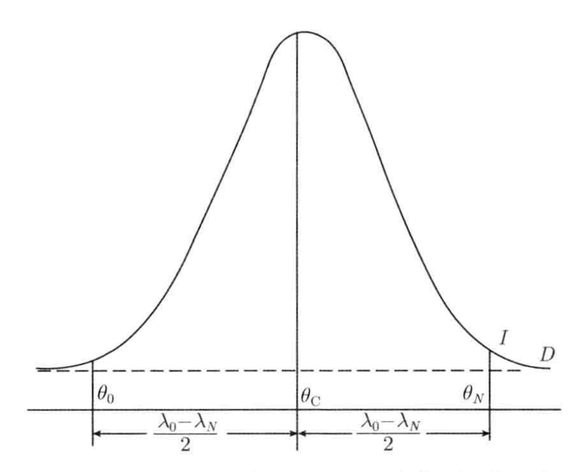


图 7.7　确定衍射线形峰位置的质心法截断操作示意图

第一步：选择波长分布的区间 $[\lambda_0, \lambda_N]$，使 I_{θ_0} 和 I_{θ_N} 近似地为衍射确定极大的 1%，即 $I_{\theta_0} = I_{\theta_N} = 1\% I_{\max}$。$\theta_0$ 和 θ_N 分别对应于 λ_0 和 λ_N 的布拉格角，其间所用的 d 为一估计值。

第二步：根据方法的要求，在 $[\lambda_0, \lambda_N]$ 内求出的质心 λ_C 应平分区间。其方法是，先在 $[\lambda_0, \lambda_N]$ 区间内求出质心 λ_{C1}，使 $D_1 = \lambda_{C1} - \lambda_{C0}$，其中 $\lambda_{C0} = \dfrac{1}{2}(\lambda_{01} + \lambda_{N1})$。改变区间为 $[\lambda_{02}, \lambda_{N2}]$，使得 $\lambda_{C2} = \lambda_{01} + D_1, \lambda_{N2} = \lambda_{N1} + D_1$。在 $[\lambda_{02}, \lambda_{N2}]$ 区间求质心 λ_{C2}，并取 $D_2 = \lambda_{C2} - \lambda_{C1}, \lambda_{C3} = \lambda_{02} + D_2, \lambda_{N3} = \lambda_{N2} + D_2$。如此进行重复 i 次后，在 $[\lambda_{0i}, \lambda_{Ni}]$ 区间内求质心 λ_{Ci}，存在 $D_i = \lambda_{Ci} - \lambda_{C(i-1)} = 0$ 的关系，这时，取 $\lambda_C = \lambda_{Ci}, \lambda_0 = \lambda_{0i}, \lambda_N = \lambda_{Ni}$，即 λ_C 是所选择区间 $[\lambda_0, \lambda_N]$ 内的质心。

第三步：求出光谱的质心后，按 $\dfrac{\lambda_C}{\sin\theta_C} = \dfrac{\lambda_0}{\sin\theta_0} = \dfrac{\lambda_N}{\sin\theta_N} = 2d$ 所对应的 θ_0、θ_N 作为衍射线形的截断限。令已知的不包括洛伦兹 - 偏振因子的色散值修正之和为 ΔG，取 $\theta_0' = \theta_0 - \Delta G, \theta_N' = \theta_N - \Delta G$。在 $[\theta_0', \theta_N']$ 区间内求出质心 θ_{C1}，令 $\theta_{C1} = \theta_{C0} - \Delta L_{PD}, \Delta L_{PD}$ 为洛伦兹和色散修正值。取 $m = \theta_{C1}' - \theta_C$，再按 $\dfrac{\lambda_C}{\sin\theta_{C1}} = 2d_1 = \dfrac{\lambda_0}{\sin\theta_{01}'} = \dfrac{\lambda_N}{\sin\theta_N}$，在同样扣除 ΔG 后，从 $[\theta_{01}, \theta_{N1}]$ 区间求出 θ_{C2} 和 $\theta_{C2}' = \Delta L_{PD}, m_i = \theta_{C2}' - \theta_{C1}'$，得到 d_2。如此继续 i 次，直到 $m_i = \theta_{C1}' - \theta_{C(i-1)}' = 0$ 为止。此时的 θ_C' 和 d_i 即为所求的经修正的质心 θ_C 和所对应的 d 值。

上面是连同考虑各种修正的求质心的方法，显然是烦杂的。另外，也可以按截断操作的要求把衍射线形截断，然后按式 (7.11) 计算得到质心 θ_{C1} 值，观察 θ_{C1} 是否在截断区域的中间，如果不在区间之间，则 θ_{C1} 两侧重新继续截断操作，再继续计算，两侧反复 2~3 次即可确定未经修正的中心位置 θ_C，最后进行各项修正。

(5) 线拟合法。就是按线形的高斯–柯西型 (一般是 75%的高斯型 +25%的柯

西型) 对实验获得的线形进行拟合，最后用拟合曲线的极大值处对应的角位置作为衍射线形的峰位置。

7.3.2 各种测定峰位的比较

为了比较不同测定峰位的区别，同时避免扫描速度对精度造成的影响，又能在较短的时间完成实验工作，我们选定用 AB_5(典型成分为 $La_{19.8}Ce_{8.8}Pr_{0.8}Nd_{2.7}Ni_{51.3}Co_{10.2}Mn_{5.2}Al_{1.2}$) 和 β-$Ni(OH)_2$ 为试样，4°/min 的 2θ 扫描速度，所得的衍射花样示于图 7.8 中。用 Jade6.5 程序除去 $K\alpha_2$ 后，用顶峰 (summit) 法、质心 (centroid) 法和抛物线 (parabolic) 法作自动寻峰和 Refine 寻峰，其结果见表 7.1。由表 7.1 数据可知：

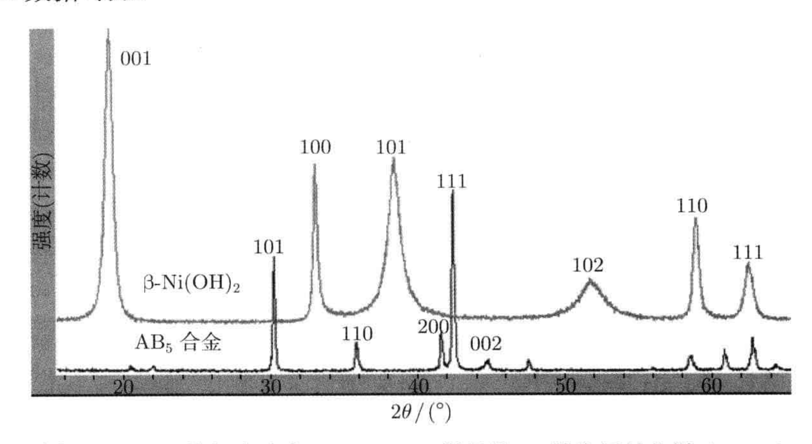


图 7.8 AB_5 储氢合金和 β-$Ni(OH)_2$ 样品的 X 射线衍射花样 (CuK_α)

表 7.1 不同寻峰方法对衍射线峰位和 FWHM 的影响

影响的参数	峰位 2θ/(°)					FWHM/(°)				
	AB_5 储氢合金									
(hkl)	101	110	200	111	002	101	110	200	111	002
顶峰法	30.258	35.984	41.764	42.558	44.779	0.219	0.187	0.186	0.212	0.297
质心法	30.244	36.000	41.792	42.561	44.777	0.219	0.187	0.186	0.212	0.297
抛物线法	30.241	36.001	41.799	42.561	44.774	0.219	0.187	0.186	0.212	0.297
Refine	30.234	35.998	41.778	42.545	44.766	0.183	0.117	0.122	0.143	0.201
影响的参数	β-$Ni(OH)_2$									
(hkl)	001	100	101	102	110	001	100	101	102	110
顶峰法	19.000	33.020	38.420	51.837	58.960	0.564	0.338	0.693	0.672	0.368
质心法	18.995	33.031	38.410	51.835	58.971	0.564	0.338	0.693	0.672	0.368
抛物线法	18.992	33.029	38.401	51.812	58.972	0.564	0.338	0.693	0.672	0.368
Refine	19.030	32.970	38.374	51.894	58.949	0.638	0.312	1.091	2.220	0.407

注：2θ 扫描速度为 4°/min。

(1) 四种寻峰法对峰位有一定影响，这是因为不同方法的物理模型不同。最强线 AB_5 的 (111) 和 β-$Ni(OH)_2$ 的 (001) 衍射峰位绝对误差小于 0.01°，一般在 0.02~0.03，由下文可知，这与仪器角度的重现性一致。

(2) 衍射线的 FWHM 不受自动寻峰方法的影响，但与 Refine 的结果明显不同，特别是严重宽化的 β-$Ni(OH)_2$ 的 (101) 和 (102)。值得注意的是，在这种情况下，用顶峰法、质心法和抛物线法处理数据所得的 FWHM 虽然相同，但很不可信，而应该用 Refine 方法取得的 FWHM 数据才是可信的。这在纳米或微晶材料的 XRD 分析中要特别注意。

7.4　应力测定中的误差

在任何科学实验中，与测量相关的误差和欲测定量本身一样重要，同时正确诠释测定结果也必须知道相关误差问题。本节讨论误差问题，主要包括两部分：①衍射 (晶面) 峰的选择、测定峰位的方法、与最大 2θ 值 (晶面间距 $d_{\varphi\psi}$) 相关联的统计误差，以及从 “$d_{\varphi\psi} \sim \sin^2\psi$” 数据测定应力中的统计误差及误差传递问题；②介绍来自衍射仪准直错误、试样弯曲和各种其他几何学因素，以及试样制备技术，如电解抛光引入的误差，这些误差最小化技术也作了讨论。

7.4.1　应力测定与衍射晶面的选择有关的误差

第 7.3.2 节已就实验参数的选择讨论了衍射晶面的选择和辐射的选择，现就相关误差问题作简单讨论。选择衍射晶面有三个原则：①满足布拉格衍射条件；②具有非零的结构因子；③衍射角尽可能进入背反射区，衍射角度 2θ 越高误差越小。也就是说，2θ 角度越高，对应变/应力测定更灵敏, 对于给定的应力，高角度的布拉格峰显示较大的 2θ 漂移。这可由微分布拉格定律看出

$$0 = 2d\cos\theta \cdot \Delta\theta + 2\Delta d\sin\theta$$

或

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= -\varepsilon\tan\theta \\ \varepsilon &= \frac{\Delta d}{d} \end{aligned} \tag{7.12}$$

对于给定的应变，较大的 θ，$\tan\theta$ 较大，$\Delta\theta$ 项也较大。例如，用 Cr 辐射来测量 α-Fe 试样：$2\theta_{211} = 156°$ 的 211 的峰漂移是 $2\theta_{200} = 105°$ 的 200 峰的 3.6 倍，是 $2\theta_{110} = 68°$ 的 110 峰的 6.9 倍；因此，在日常的应力测量中选择 2θ >140° 更为有效。

另外，注意 $\tan\theta$ 项，从平面应力公式

$$
\begin{aligned}
&\frac{\Delta d}{d}=\frac{1+\nu}{E}\cdot\sigma_\varphi\sin^2\psi-\frac{\nu}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22})\\
&\frac{\Delta d}{d}=-\frac{\cot\theta\cdot\Delta(2\theta)}{2}=\frac{1}{2\tan\theta}\cdot\Delta(2\theta)\\
&\sigma_\varphi=K\cdot\Delta(2\theta)\\
&K=\frac{E}{2\tan\theta(1+\nu)\sin^2\psi}
\end{aligned}
\tag{7.13}
$$

式中，K 称为应力因子，可见应力因子 K 也随 2θ 而变化。图 7.9 给出对于钢试样在测定钢中应力常用的 2θ 范围内应力因子 K 的变化，由图可以看出，即使在相同的较大范围，对应变/应力测定的不同方法的灵敏度是不同的，K 值越高，灵敏度越差。

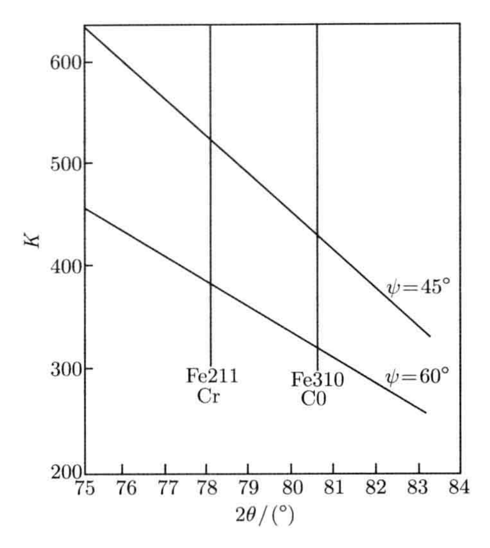


图 7.9 应力因子 K 随衍射角 2θ 的变化

7.4.2 峰位测定引入的误差

第 7.4.1 节已介绍了测定衍射峰位的各种方法，它们都是基于不同的物理模型而建立的。用不同的方法去测量同样的衍射峰的位置其结果是不同的。因此，在一系列的对比测试工作中必须使用相同的方法来测定峰位，这是问题的一方面；另一方面，上面所介绍的方法要么是测定“真实”的峰位，要么是测定在任何给定的 ψ 倾角中峰形参考点的位置。在应变/应力测定中，峰漂移的测定方法才是最为重要的，也就是测定较大的漂移。在这些方法中有意义的是“差别”(difference) 法和“交叉 - 关系”(cross-correlation) 法。

1. 测定峰位漂移的差别法

差别法是比较两个 ψ- 倾斜遍及全部线形的强度变化和该倾斜间峰极大产生的角度漂移 $\Delta 2\theta$，差别函数 $D(\varDelta)$ 定义为

$$D(\varDelta) = \int [I^0(2\theta) - I^\psi(2\theta - \varDelta)]\mathrm{d}(2\theta) \tag{7.14}$$

式中，$\varDelta$ 是步长尺度，I^0、I^ψ 分别是 $\psi = 0$、ψ 时的强度。峰漂移 $\Delta 2\theta$ 是 $D(\varDelta)$ 最小，即 $\partial D(\varDelta)/\partial \varDelta = 0$ 时的值。如果在必要的数据收集中使用位敏探测器或步进扫描计数的方法，而不是连续扫描线形，那么分散的点是有利的，式 (7.14) 变为

$$D_j^\psi = \sum_{i=1}^{n} (I_i - I_{i-j}^\psi), \quad j = -(n-1), -(n-2), \cdots, (n-1) \tag{7.15}$$

在这种情况下，峰漂移能用式 (7.16) 测定

$$\Delta 2\theta^{0\psi} = C \cdot \left[k + \frac{\sum\limits_{j=k}^{l} D_j (j-k)}{\sum\limits_{j=k}^{l} D_j} \right] \tag{7.16}$$

式中，C 是 2θ 的增量。

差别法也能用多重 ψ 倾斜方法，如果初始 ψ 位置的峰位已知，还可用来测定全部其他 ψ 倾斜位置峰位的绝对值 $(2\theta_{\mathrm{P}}^\psi = 2\theta_{\mathrm{P}}^0 + \Delta 2\theta^{0\psi})$。

2. 测定峰位漂移的交叉关系法

交叉关系法也在两个 ψ- 倾斜之间产生强度较大的峰漂移 $\Delta 2\theta$。在这种情况下，关系函数 $F^\psi(\Delta 2\theta)$ 如此定义

$$F^\psi(\Delta 2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^0(2\theta) \cdot I^\psi(2\theta - \Delta 2\theta)\mathrm{d}(2\theta) \tag{7.17}$$

式中，I^0、I^ψ 是在 ψ=0 和 ψ=ψ 处经修正后的强度，$\Delta 2\theta$ 是分阶尺度。

当未知峰的漂移 $\Delta 2\theta^{0\psi}$ 等于 $\Delta 2\theta$ 时 (图 7.10)，函数 F^ψ 显示一陡峻的极大值，当峰在高度和宽度相似时，函数 F^ψ 以 $\Delta \theta^{0\psi}$ 对称。

如果不是连续线形，而是对每个 ψ- 倾斜沿线形等间距 n 个分散点测量数据，式 (7.17) 用求和来代替

$$F_j^\psi = \sum I_j^0 \cdot I_{i-j}^\psi \tag{7.18}$$

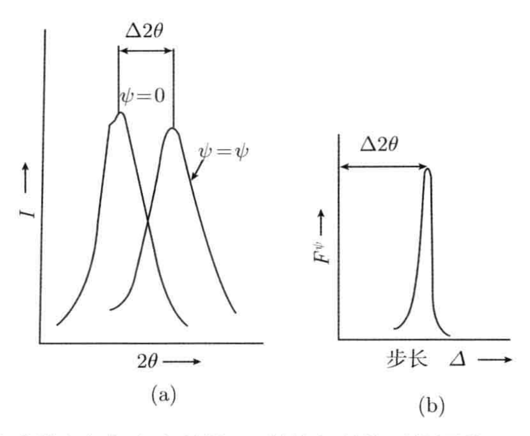


图 7.10 在有应力的试样中与倾角有关的 X 射线衍射线形的漂移 (a) 和交叉相关分散 F^{ψ} 的极大值 (b)

函数 F^{ψ} 必须沿线形的所有点计算，一旦计算出 $F_j^{\psi} \sim \Delta 2\theta$ 线形，那么 F_j^{ψ} 极大的位置能从重心来估计

$$\Delta 2\theta^{\psi} = C \cdot \left[k + \frac{\sum_{j=k}^{l} F_j^{\psi} \cdot (j-k)}{\sum_{j=k}^{l} F_j^{\psi}} \right] \tag{7.19}$$

在图 7.12 中，交叉相关函数 F_j^{ψ} 是从图 7.11 所示的线形计算的，可见线形是十分对称的，纵然强度线形不平滑也可展现陡峻的极大值。上述的方法也可在多重倾斜方法中应用，在这种情况下，一系列的交叉相关函数能在任何 ψ 倾斜的参考线形到前一个倾斜测量的线形来获得。任何 ψ 倾斜的峰位置由式 (7.20) 给出

$$2\theta^{\psi} = 2\theta^{\psi-1} + \Delta 2\theta^{\psi-1,\psi} \tag{7.20}$$

式中，θ^{ψ}、$2\theta^{\psi-1}$ 分别是在第 n 和 $(n-1)\psi$ 倾斜时测量线形的峰位置，$\Delta\theta^{\psi-1,\psi}$ 是这些线形用式 (7.20) 计算的峰位漂移。当然，如果绝对的 2θ 值，而不是继后应力分析所需的峰漂移，那么第一个线形的峰位必须用前面讨论的一种方法测定。

3. 不对称峰形引入的误差

前面讨论的衍射线形是对称的情况，在实际中由于光谱、几何学等原因，衍射线形常存在不对称的情况，特别是 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 线不能完全分开的情况，因此在测定峰前一定要去除 $K\alpha_2$ 成分。有时即使已去除了 $K\alpha_2$ 成分也会存在线形的非对称情况。非对称性的重要量度是半高宽，如果在半高处作平行与背景的直线，该直线

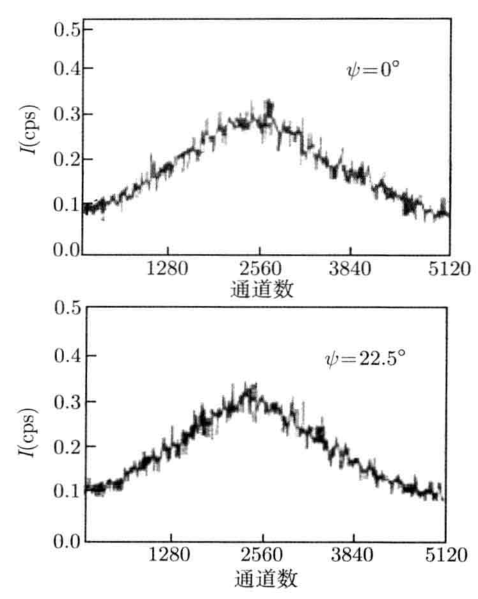


图 7.11　钢试样用位敏探测器在 ψ=0° 和 22.5° 处 $I \sim 2\theta$ 的线形

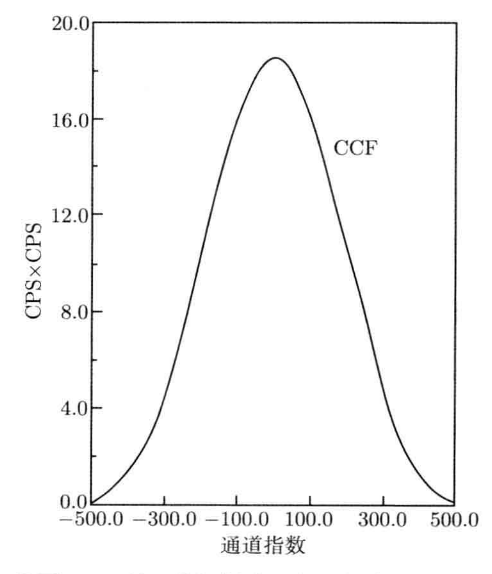


图 7.12　从图 7.11 所示的衍射线形获得的交叉相关函数 (CCF)

与两翼线形相交，所成的线短就是半高宽，从峰位处作背景线的垂直线，其将半高宽分为高低角度两段 a 和 b，若 a、b 相差越大或 $a+b$ 越大，对称性就越差。这种峰的漂移随半宽度的变化例子由图 7.13 给出。对任何给定半高宽的修正直接从图读出，另外还能看到，修正也是 2θ 的函数。

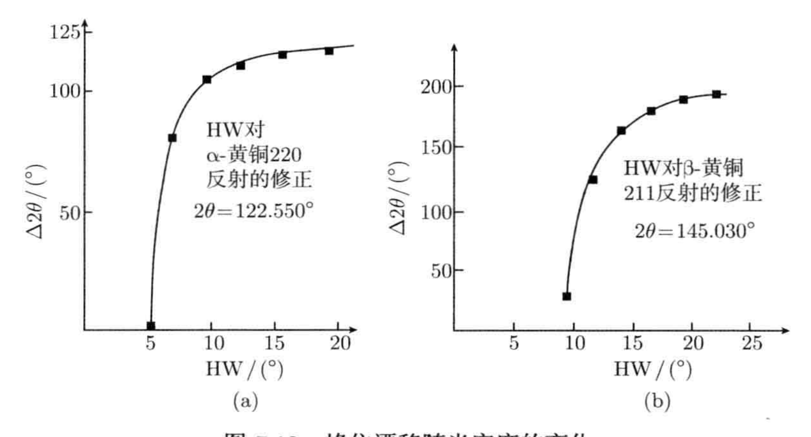


图 7.13 峰位漂移随半宽度的变化

(a) α-黄铜 220 衍射峰；(b) β-黄铜，211 衍射峰

7.5 残余应力分析中的仪器误差

残余应力分析中的仪器误差与线形测量中实际组态和仪器参数有关。通常分为两类：①与光束光学有关的误差：②与仪器调整有关的误差。

7.5.1 由光束光学引起的误差

1. 聚焦点随 θ 和 ψ 的变化

从图 4.1 和重写式 (4.1)

$$\begin{aligned} \frac{r}{2R} &= \cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right) = \sin\theta \\ R &= \frac{r}{2\sin\theta} \end{aligned} \tag{7.21}$$

可知，当 ψ=0° 时，聚焦圆的半径随 θ 的增大而变小，而 θ=0.00° 时，聚焦圆半径为无穷大，如图 7.14(a) 所示。然而在应力测定中，试样要作绕 ω 轴倾斜旋转，$\psi \neq 0°$，式 (7.21) 变为

$$R = \frac{r}{2(\sin\theta+\psi)} \tag{7.22}$$

由于聚焦圆半径随 ψ 变化，达到 A 点的射线将散焦，平均峰位将漂移，这就产生 2θ 误差。为了避免该误差，必须把接收狭缝移至焦点 B，从试样到 B 的距离为

$$R_{\rm p} = r\cdot\frac{\cos[\psi+(90°-\theta)]}{\cos[\psi-(90°-\theta)]} \tag{7.23}$$

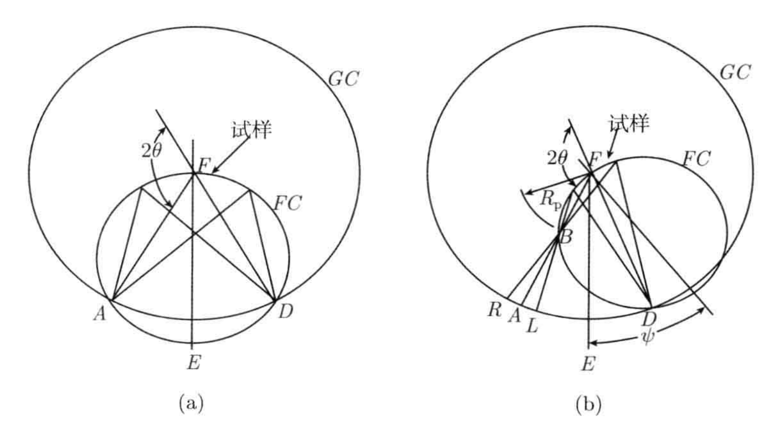


图 7.14 理想弯曲试样在 ψ=0° 时的聚焦几何学 (a) 和当理想弯曲试样从正常聚焦位置旋转ψ 发散光束的聚焦几何学 (b)

但实际中是不可能的，因此必然产生误差。在实际衍射仪测定的应力试样不是理想弯曲的，而是平的，甚至还有高低不平的现象，因此也仅仅是准聚焦。由于 ψ 旋转，这种准聚焦也被破坏了。

2. 水平发散度的影响

在讨论水平发散度对峰位漂移的影响时，$\psi = 0°$ 和 $\psi = \psi$ 的峰位漂移是有意义的，这个量定义为

$$\delta(\Delta 2\theta) = (\Delta 2\theta)_{\psi=0°} - (\Delta 2\theta)_{\psi=\psi} \tag{7.24}$$

图 7.15(a) 和图 7.15(b) 分别给出水平发散度为 α=1° 和 3° 时，$\delta(\Delta 2\theta)$ 随 2θ 和 ψ 的变化。如果 $\delta(\Delta 2\theta)$ 为负值，漂移随 ψ 的增加向 2θ 的较低值方向，峰位漂移随 2θ 增加而减少，随 ψ 的增加而增大。

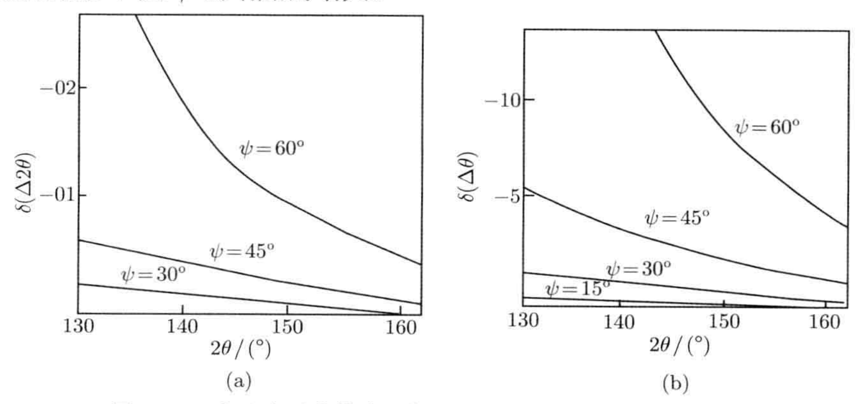


图 7.15 由于水平发散度引起的峰位漂移随 2θ 和 ψ 的变化

(a) 水平发散度 $\alpha = 1°$；(b) $\alpha = 3°$

3. 垂直发散度的影响

当试样有强烈的织构时，由于垂直发散度引起峰位的漂移 (Pike 分析了这种情况)，峰位的漂移 $\Delta(2\theta)$ 表示为

$$\Delta(2\theta) \approx \frac{60h^2}{\pi^2} \cdot \left(-Q_1 + \frac{Q_1+Q_2}{2} \cdot \sin^2\theta\right) \tan\theta \tag{7.25}$$

式中，$2h$ 是光束的高度 (用接收狭缝的高度表示)，Q_1 和 Q_2 是与狭缝有关的常数，具体见表 7.2。

表 7.2 对于织构试样常数 Q_1 和 Q_2 的值

	强的衍射峰		非常弱的衍射峰	
	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2
无 Soller 狭缝	2	1	2	1
一个 Soller 狭缝	1	0	2	1
两个 Soller 狭缝	0	0	2	1

7.5.2 仪器调整引起的误差

关于仪器调整方面焦点误差来源汇总于表 7.3 中。

表 7.3 多晶 X 射线衍射仪的系统误差

误差来源	对衍射角 2θ 的影响	说明
偏心	$\Delta(2\theta) = -\dfrac{2s}{R\cos\theta}$	S 为试样表面对测角仪轴的偏离
倾斜	$\Delta(2\theta) = -y^2\tan\theta$	$\left(\dfrac{\pi}{2} - y\right)$ 是测角仪轴与试样表面法线的夹角
2:1 失调	$\Delta(2\theta) = \dfrac{2}{\tan\theta + \tan\gamma}\tan\theta\tan\beta$	γ为试样表面与衍射面的夹角 β是在$\theta = 0°$时试样表面与衍射面的夹角
零位	$\Delta(2\theta)$ = 常数	—
光源沿聚焦圆切线方向的位移	$\Delta(2\theta) = \tan^{-1}\dfrac{x}{R} \approx \dfrac{x}{R}$	x 为光源沿聚集圆切向的位移
光源和接收光阑的有限宽度	当光束的重心在测角仪轴上时，$\Delta(2\theta) = 0$	—
齿隙		除精密加工外，可在实验操作上作补救
角精度	$\Delta(2\theta), \Delta\theta$ 固定，但不可修正	—
轴向 (垂直) 发散度	$\Delta\theta = \dfrac{\delta_1}{6}\cot\theta + \dfrac{\delta_2}{3\sin 2\theta}$	δ由梭拉光阑限制，δ = 光阑片间距/在入射方向的片长，δ_1, δ_2分别对应与入射和接收光阑
水平发散度	$\Delta(2\theta) = -\dfrac{\alpha^2}{6}\cot\theta$	α 为入射线的水平发散角

续表

误差来源	对衍射角 2θ 的影响	说明
试样的透明度	厚样品：$\Delta(2\theta)=-\dfrac{1}{2\mu R}\sin 2\theta$ 薄样品：$\Delta(2\theta)=-\dfrac{1}{R}\cos\theta$	μ为试样的线吸收系数 T为试样的厚度
折射	$\Delta(2\theta)=-2\delta\cot\theta$	$\delta=1-\mu,\mu$ 为 X 射线的折射率
吸收	$\Delta(2\theta)=-\dfrac{6\mu W}{\lambda^2}\tan\theta$	—
偏振	$\Delta(2\theta)=-16\dfrac{W}{\lambda^2}\tan^2\theta\dfrac{\cos 2\theta\cos^2\theta}{1+\cos^2\theta}$	$W=\dfrac{S(\lambda-\lambda_0)I(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{SI(\lambda)\mathrm{d}\lambda},\lambda_0=\dfrac{S\lambda I(\lambda_0)\mathrm{d}\lambda}{SI(\lambda)\mathrm{d}\lambda}$
洛伦兹因子	$\Delta(2\theta)=\dfrac{2W}{\lambda^2}\tan^2\theta$	—
色散	$\Delta(2\theta)=\dfrac{W}{\lambda^2}\tan^2\theta$	—
量子统计效率	$\Delta(2\theta)=\dfrac{2W}{\lambda^2}\tan\theta\cdot\dfrac{f'}{f}$	$\dfrac{f'}{f}$ 由探测器的计数效率对波长的响应求出

7.6　应力的统计误差

峰位测量中的变化会导致应力计算的误差，这种误差能通过误差传递技术来测定，下面按应力测定方法来讨论。

7.6.1　$\sin^2\psi$ 技术

从线性函数的标准误差公式和布拉格公式

$$\Delta^2(X)=\sum_i a_iV(x_i) \tag{7.26}$$

测定应变的标准误差为

$$\Delta^2(d_\psi)=\left[\frac{\partial(\lambda/2\sin\theta_\psi)}{\partial\theta}\right]^2\cdot\Delta^2(\theta_{\mathrm{P}})=\left(\frac{\lambda\cos\theta_{\mathrm{P}}}{2\sin^2\theta_{\mathrm{P}}}\right)^2\cdot\frac{\Delta^2(2\theta_{\mathrm{P}})}{2}\cdot\left(\frac{\pi}{180}\right)^2 \tag{7.27}$$

式中，2θ 以度 (°) 为单位，$2\theta_{\mathrm{P}}$ 的方差 $\Delta^2(2\theta_{\mathrm{P}})$ 由实际峰位测定方法的方差方程决定。表面应力 σ_φ 由 m' 给出，m' 是描述对数据作最小二乘方拟合的斜率的回归系数

$$m'=\frac{\sum\limits_i(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum\limits_i(x_i-\bar{x})} \tag{7.28}$$

式中，x 是独立变量 ($\sin^2\psi$)，y 是相关变量 (d_ψ)。假定 ψ 被严格测定，所有的 d_ψ 以同样的精度测定，即 $\Delta^2(d_\psi)$ 为常数。m' 的差方为

$$\Delta^2(m') = \frac{\sum\limits_{N_\psi}(\sin^2\psi - \overline{\sin^2\psi})^2 \cdot \Delta^2(d_{\varphi\psi})}{\left[\sum\limits_{N_\psi}(\sin^2\psi - \overline{\sin^2\psi})^2\right]^2}, \quad \overline{\sin^2\psi} = \frac{\sum\limits_{N_\psi}\sin^2\psi_i}{N_\psi} \tag{7.29}$$

式中，$\Delta^2(d_\psi)$ 由式 (7.27) 给出。于是表面应力 σ_φ 可由式 (7.30) 给出

$$\sigma_\varphi = \frac{E}{d_0\cdot(1+\nu)}\cdot m' \tag{7.30}$$

因此，表面应力的方差由式 (7.31) 给出

$$\Delta^2(\sigma_\varphi) = \Delta^2(m')\cdot\frac{1}{\left(d_0\cdot\dfrac{1+\nu}{E}\right)^2} \tag{7.31}$$

7.6.2 双倾斜技术

双倾斜技术产生的误差

$$\begin{aligned}\Delta^2(\sigma_\varphi) &= \left(\frac{\partial\sigma_\varphi}{\partial d_{\psi=\psi}}\right)^2\cdot\Delta^2(d_\psi) + \left(\frac{\partial\sigma_\varphi}{\partial d_{\psi=0}}\right)^2\cdot\Delta^2(d_{\psi=0}) \\ &\approx \left(\frac{K}{d_{\psi=0}}\right)^2\cdot\left[\Delta^2(d_\psi)+\Delta^2(d_{\psi=0})\right]\end{aligned} \tag{7.32}$$

式中，应力常数 K 由式 (7.33) 给出

$$K = \frac{E}{1+\nu}\cdot\frac{1}{\sin^2\psi} \tag{7.33}$$

如果峰位漂移是小的，双倾斜方程用 2θ 项来表示。在这种情况下，表面应力的方差由式 (7.34) 给出

$$\Delta^2(\sigma_\varphi) = (K')^2\cdot\left[\Delta^2(2\theta_{\psi=0})+\Delta^2(2\theta_\psi)\right] \tag{7.34}$$

在这个方程中假定应力常数 K' 是准确已知的，这个假定避免了 2θ 小的误差。

7.6.3 三轴应力分析

上面介绍的方法能扩展到三轴应力分析。在三轴应力分析中采用 a_1 和 a_2 两

项

$$a_1 = \frac{d_{\varphi\psi^+} + d_{\varphi\psi^-}}{2d_0} - 1 = \left(\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{12}\sin 2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi - \varepsilon_{33}\right)\sin^2\psi + \varepsilon_{33}$$
$$a_2 = \frac{d_{\varphi\psi^+} - d_{\varphi\psi^-}}{2d_0} = (\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\cdot\sin 2\psi \tag{7.35}$$

a_1 的方差为

$$\Delta^2(a_1) = \left(\frac{da_1}{d(d_{\varphi\psi^+})}\right)^2 \cdot\Delta^2(d_{\varphi\psi^+}) + \left(\frac{da_1}{d(d_{\varphi\psi^-})}\right)^2 \cdot\Delta^2(d_{\varphi\psi^-}) + \left(\frac{da_1}{dd_0}\right)^2 \cdot\Delta^2(d_0) \tag{7.36}$$

假定 d_0 严格已知，式 (7.36) 变为

$$\Delta^2(a_1) = \left[\frac{da_1}{d(d_{\varphi\psi^+})}\right]^2 \cdot \Delta^2(d_{\varphi\psi^+}) + \left[\frac{da_1}{d(d_{\varphi\psi^-})}\right]^2 \cdot \Delta^2(d_{\varphi\psi^-}) \tag{7.37}$$

这里 $d_{\varphi\psi^+}, d_{\varphi\psi^-}$ 的方差由式 (7.30) 给出。这样，$a_1 \sim \sin^2\psi$ 作图的斜率的方差变为

$$\Delta(m'_{a_1}) = \left[\frac{\sum \sin^2\psi_i - \overline{\sin^2\psi_i}}{\sum\left(\sum \sin^2\psi_i - \overline{\sin^2\psi_i}\right)^2}\right]^2 \cdot \frac{1}{4d_0^2}$$
$$\left\{\left(\frac{\pi}{180}\right)\cdot\frac{\lambda^2}{8}\cdot\left[\left(\frac{\cos\theta_{\psi^+}}{\sin^2\theta_{\psi^+}}\right)^2 \cdot \Delta^2(2\theta_{\psi^+}) + \left(\frac{\cos\theta_{\psi^-}}{\sin^2\theta_{\psi^-}}\right)^2 \cdot \Delta^2(2\theta_{\psi^-})\right]\right\} \tag{7.38}$$

类似地，$a_2 \sim \sin(2\psi)$ 作图的斜率的方差由式 (7.39) 给出

$$\Delta(m'_{a_2}) = \left[\frac{\sum \sin^2\psi_i - \overline{\sin^2\psi_i}}{\sum\left(\sum \sin^2\psi_i - \overline{\sin^2\psi_i}\right)^2}\right]^2 \cdot \frac{1}{4d_0^2}$$
$$\left\{\left(\frac{\pi}{180}\right)\cdot\frac{\lambda^2}{8}\cdot\left[\left(\frac{\cos\theta_{\psi^+}}{\sin^2\theta_{\psi^+}}\right)^2 \cdot \Delta^2(2\theta_{\psi^+}) + \left(\frac{\cos\theta_{\psi^-}}{\sin^2\theta_{\psi^-}}\right)^2 \cdot \Delta^2(2\theta_{\psi^-})\right]\right\} \tag{7.39}$$

从 $a_1 \sim \sin^2\psi$ 作图的截距测定三轴应力分析的应变 ε_{33}，最小二乘方线的斜率 I_{a_1} 由式 (7.40) 给出

$$I_{a_1} = \bar{y}_i - m_{a_1}\bar{x}_i, \quad \bar{y}_i = \frac{\sum (a_1)_i}{N_{a_1}}, \quad \bar{x}_i = \frac{\sum \sin^2\psi_i}{N_{a_1}} \tag{7.40}$$

式中，N_{a_1} 是 ψ 倾斜的数目。$a_1 \sim \sin^2\psi$ 作图截距的方差能类似测定。应变项的测定一般包括在几个 φ 下 $a_1 \sim \sin^2\psi$ 作图的斜率，如

$$\varepsilon_{12} = (m_{a_1})_{\varphi=45^\circ} - \frac{1}{2}(m_{a_1})_{\varphi=0^\circ} - \frac{1}{2}(m_{a_1})_{\varphi=90^\circ} + (I_{a_1})_\varphi \tag{7.41}$$

这样，应变项的方差由从 $\varphi = 0°, 45°, 90°$ 下 $a_1 \sim \sin^2\psi$ 作图的斜率的方差和在给定 φ 下截距的方差决定。ε_{12} 的方差为

$$\Delta^2(\varepsilon_{12}) = \Delta^2(I_{a_1})_\varphi + \Delta^2(m_{a_1})_{\varphi=45^\circ} + \frac{1}{2}[\Delta^2(m_{a_1})_{\varphi=0^\circ} + \Delta^2(m_{a_1})_{\varphi=90^\circ}] \tag{7.42}$$

测定了应变之后，应力能从胡克定律求得

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{7.43}$$

应力的误差能从对任何情况通过误差传递公式来决定。

7.7 X 射线弹性常数的统计误差

上述讨论的方法中假定弹性常数 ν/E、$(1+\nu)/E$ 或刚度 s_{ijkl} 是无误差的，然而如果在应力分析中使用 X 射线弹性常数 $S_1, S_2/2$，与相关项的误差也必须包括在全部分析中，下面介绍 Perry 及其合作者有关这种误差的讨论。

测量的基本作图由图 7.16 给出，斜率 m 对所用载货的误差为

$$\Delta^2(m'') = \frac{\sum\limits_{N_{\sigma a}} [(\sigma_i - \bar{\sigma}_1)^2 \cdot \Delta^2(m_i)]}{\left[\sum\limits_{N_{\sigma a}} (\sigma_i - \bar{\sigma}_1)^2\right]^2} \tag{7.44}$$

式中，$N_{\sigma a}$ 是使载货的数目，$\sigma_{\varphi i}$ 是第 i 次实验所用的载货，$\Delta^2(S_2/2)$ 由式 (7.45) 给出 $S_2/2$ 的误差是

$$\Delta^2(S_2/2) = \frac{\Delta^2(m'')}{(d_0)^2} \tag{7.45}$$

式中，d_0 是无应力的晶面间距。

类似地，S_1 的误差可从 $d_{\varphi\psi} \sim$ 所用载货关系曲线的斜率计算

$$\Delta^2(S_1) = \frac{1}{d_0} \cdot \frac{\sum\limits_{N_{\sigma a}} [(\sigma_\varphi - \bar{\sigma}_\varphi)^2 \cdot \Delta^2(d_{\psi=0})]}{\left[\sum\limits_{N_{\sigma a}} (\sigma_\varphi - \bar{\sigma}_\varphi)^2\right]^2} \tag{7.46}$$

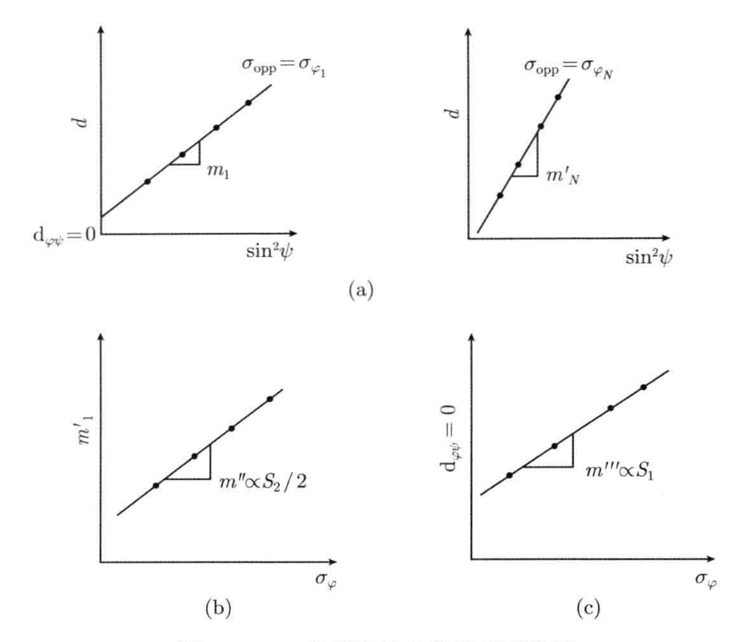


图 7.16　X 射线弹性常数测量示意图

(a) 最小二乘方法对各种所用载货实验测定 $d\sim\sin^2\psi$ 数据的斜率和截距的计算;
(b) $m'_1\sim$ 所用载货作图的斜率 m'' 与 X 射线弹性常数 $S_2/2$ 成正比;
(c) 截距 $(d_{\psi=0})\sim$ 所用载货作图的斜率与 X 射线常数 S_1 成正比

这里的方差 $\Delta^2(d_{\psi=0})$ 能用式 (7.27) 在 $\psi=0°$ 下对所用载货水平进行计算。

7.8　复杂形状样品的应力测定

对于平面试样，无论是给定 ψ 准聚焦法还是给定 ψ 平行光束法，由于光束发散度与衍射圆半径相比很小，因此，可以认为入射角 ψ 是一固定值，测得的是某一固定 ψ 方向的点阵应变。但是，实际工程需要的材料有时是曲面，如轴类零件、齿轮、球罐等。特别是当试样表面曲率半径小时，必须考虑几何形状对测试结果的影响，并在测试技术上采取相应措施。

7.8.1　曲面切向残余应力的测定

图 7.17 是一束平行光束照射到凸面上欲测量切应力的情况，此时的名义入射角为 $\psi_{0,i}$，若入射光束的光斑宽度为 $2b$, 由图可见, 实际的入射角在 $\psi'_{0,i}\sim\psi''_{0,i}$ 的范围内连续变化。因此，测得的将是某一 ψ 角范围的平均点阵应变，反映在衍射角上，测得的 $2\theta_i$ 将是一个统计平均值。在测定曲面切向应力时，$\overline{2\theta}$ 与 $\overline{\sin^2\psi}$ 呈线性

关系，即

$$\sigma_\varphi = K\frac{\partial\overline{2\theta}}{\partial\overline{\sin^2\psi}} \tag{7.47}$$

式中，K 为 X 射线应力常数。也就是说，要求出 $\overline{2\theta}\sim\overline{\sin^2}\psi$ 直线关系的斜率，即可获得应力。

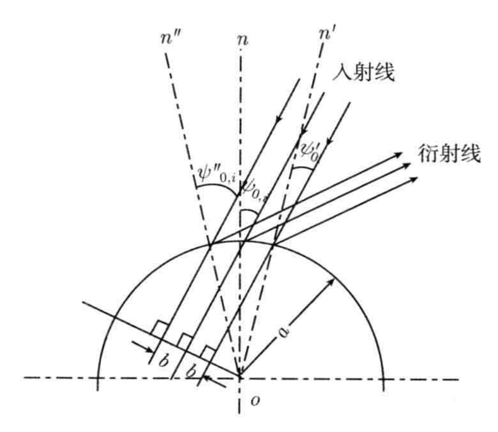


图 7.17 测定凸面切向应力的衍射几何

某一名义入射角 $\psi_{0,i}$ 下的 $\overline{2\theta}$ 可从实测的衍射线形用一定的定峰方法得到，而相应的 $\sin^2\psi_i$ 可用式 (7.48) 表示

$$\overline{\sin^2\psi} = \frac{\displaystyle\int_{\psi_i'}^{\psi_i''}\sin^2\psi F(\psi)\mathrm{d}\psi}{\displaystyle\int_{\psi_i'}^{\psi_i''}F(\psi)\mathrm{d}\psi} \tag{7.48}$$

其中

$$F(\psi) = (1-\tan\psi\cos\theta_0)\cos(\psi-\eta) \tag{7.49}$$

权重函数 $F(\psi)$ 反映了由于入射角的变化而引起的吸收因数变化和入射面积变化对衍射强度的影响。为了求解式 (7.48) 必须确定积分的上下限 $\psi_i^{'}$ 和 $\psi_i^{''}$。由图 7.17 可以导出

$$\begin{aligned}\sin\psi_{0,i}^{'} &= \sin\psi_{0,i}-(b/a)\\ \sin\psi_{0,i}^{''} &= \sin\psi_{0,i}+(b/a)\end{aligned} \tag{7.50}$$

式中，$\psi_{0,i}$ 为名义入射角，b 为入射束宽度的一半，a 为曲面的曲率半径。实际上，式 (7.50) 也适用于试样表面为凹面的情况，再根据 $\psi_0=\psi-\eta$ 可得出积分限为

$$\begin{aligned} \psi_i' &= \arcsin[\sin\psi_{0,i} - (b/a)] + \eta' \\ \psi_i'' &= \arcsin[\sin\psi_{0,i} + (b/a) + \eta'' \end{aligned} \tag{7.51}$$

由式 (7.51) 可以看出，式 (7.48) 的积分限和照射光斑半宽度与曲面的曲率半径之比 (b/a) 有关。计算表明，当 $(b/a) \leqslant 1/30$(照射光斑半宽度与曲率半径相比很小) 时，才可以近似地将曲面试样作为平面试样处理，不会影响测试结果。若 $(b/a) > 1/30$ 而仍按平面试样处理，在 $+\psi$ 方向测量时，会使测得的残余应力的绝对值偏小，且随 b/a 比值增大，偏离量越大。例如，若 $b/a = 1/5, \psi_0$ 取 $0°$ 和＋ $45°$，$\Delta(2\theta)=1°$，对铁基材料按平面试样处理测得的残余压应力偏小约 37GPa。

由于不同的测试方法对最大方位角 $\psi_{\max}$(或最大入射角 $\psi_{0\max}$) 有一定的限制，入射光束的宽度相对于试样曲面的曲率半径不能太大。

7.8.2　曲面轴向残余应力的测定

图 7.18 是测量凸面轴向应力时的情况，图中 σ_x 为样品表面的轴向应力，σ_y 为切向应力，平面 XOY 为探测器扫描平面，入射束光斑的切向垂直宽度为 $2b$，且其中心与圆弧的曲率中心重合。可以把入射光束所照射的试样圆弧表面看成一系列小平面的集合体。每个小平面在 X 轴方向的长度等于入射束在试样轴向的照射长度 l，在 Y 方向 (切向) 的宽度等于 ΔY。与每个小平面垂直的面与探测器扫描平面 (XOY 面) 存在一个侧向倾角 γ_k(见右边的插图)。这样，曲面轴向应力测量问题就变为探测器扫描平面存在侧向倾角造成 X 射线应力测量误差问题。根据李家宝的推导可得

$$\sigma_x' = \sigma_x - (b^2/3a^2)\sigma_y \tag{7.52}$$

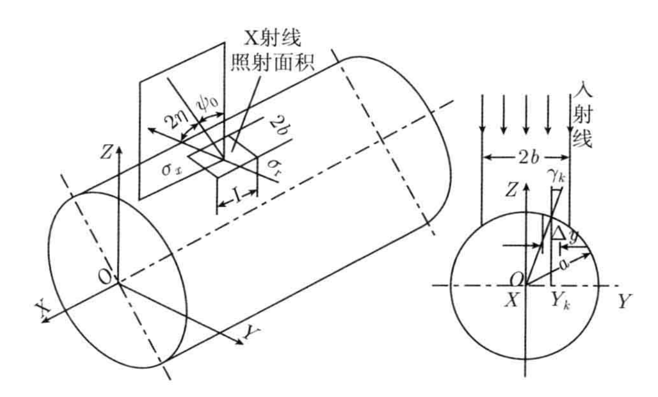


图 7.18　圆弧凸面轴向应力的 X 射线测量

该式同样适用于圆弧凹面的轴向应力测定，式中 σ_x' 是按平面适用求得的轴向应力测定值，b 为入射束的半宽度，a 为曲面曲率半径。由式 (7.52) 可知，测量误

差与比值 b/a 及试样表面的切向应力的大小有关。表 7.4 为若干 b/a 值所对应的轴向应力误差。由表可见，当 $b/a \leqslant 0.1$ 时，即可忽略测量误差，可将曲面试样近似地看成平面试样。

表 7.4 若干 b/a 值所对应的轴向应力测量误差

b/a	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\sigma_x' - \sigma_x$	$-0.003\sigma_y$	$-0.013\sigma_y$	$-0.030\sigma_y$	$-0.053\sigma_y$	$-0.093\sigma_y$	$-0.120\sigma_y$

式 (7.52) 是假设入射光斑宽度 $2b$ 的中心与试样被测表面的曲率中心重合的条件下推导的。若这两个中心不重合，则切向应力的影响会增大，而且切向应力 σ_{xy} 也会对轴向应力测定值 σ_x' 产生影响，所以在曲面应力测定时必须使光斑宽度轴向与曲率轴向重合。

此外，由于所用表面是弯曲的，X 射线照射区域中大部分面积会不同程度地偏离测角仪中心。图 7.19 给出了凸面试样的情况。若 A 点为正确位置，则从 A 到 B 和 C 到 D 的圆弧面内各点都存在设置误差。最大偏离 AD 为

$$AD = a - \sqrt{a^2 - b^2} \tag{7.53}$$

关于这种相对于测角仪中心位置的偏移，在普通 X 射线衍射仪中称为偏心误差。

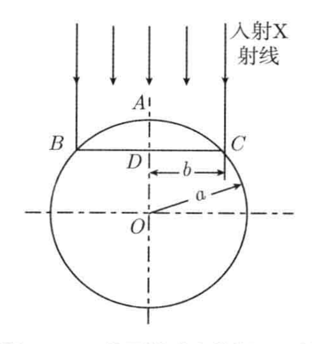


图 7.19 曲面的位置设置误差

曲面试件的应力测定一般多采用侧倾法，它对凹面、环槽及过渡圆角等处尤为合适。若试样形状相当复杂，或工件本身的某些结构部位对入射线及衍射线有遮挡，则需要采取一些特殊的测量技巧与方法，如 ς-ψ 法、ξ-ψ 法和 ψ-φ 法等，可参考李家宝的论文。

7.8.3 小半径缺口件的残余应力测定

从缺口零件的等强度设计思想出发，对零件应力集中部位采取强化措施，如曲轴圆角的滚压强化，在提高零件的疲劳强度方面取得了令人满意的结果。为了研

究缺口残余应力对零件和材料的疲劳性能的影响，迫切需要测定缺口根部的残余应力。但由于缺口根部的区域小，几何形状复杂，且应力分布不均匀，测试的难度很大。

1. 缺口应力测定衍射几何与测量误差来源

图 7.20 为 $\psi = 0°$ 时缺口试样应力测定的衍射几何，此时衍射面的法向与坐标轴 X 方向重合，若用常规法测量试件 Y 方向的应力，衍射仪的 θ 轴也是 ψ 转轴。要测定试件 Z 方向的应力则必须用侧倾法，它的 ψ 转轴与 θ 轴及衍射晶面法向垂直，而与坐标轴 Y 法线重合。按衍射几何的要求，衍射仪的 θ 轴、衍射晶面的法向和侧倾法的 ψ 轴必须相交于空间 O 点。

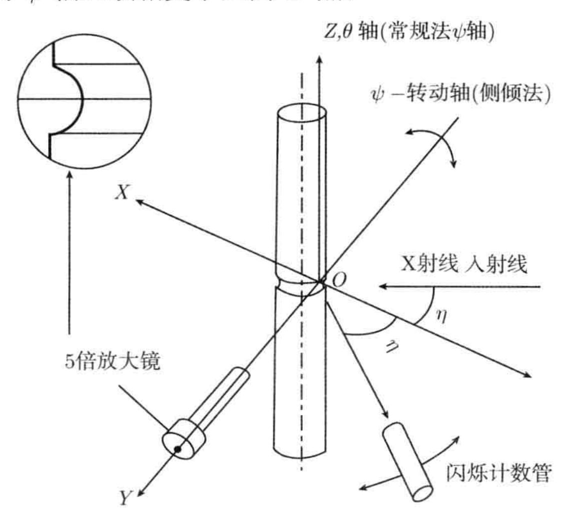


图 7.20 缺口应力测量的衍射几何

若测试对象是外径 D=8mm, 底径 d=6mm, 环形缺口半径 r=1mm 的缺口疲劳试样，则缺口属于两度曲面。所要测定的缺口根部 Z 方向的应力对应试样而言测得的是轴向应力。若应力测定时采用直径为 0.5mm 的细光束，其比值 b/a=0.25/3=0.083。根据式 (7.25) 式和表 7.4 ，试样的切向应力对测定结果的影响可以忽略。又根据式 (7.26)，在试样正确设置时，底径径向最大偏离量只有 0.01mm, 也可忽略不计。但是，缺口根部 Z 方向的应力对于环形缺口而言，又成为凹面切向应力 (图 7.20)，其比值 b/a=0.25/1=0.25, 这属于可测定范围。此外，试样的设置偏差对测定结果有较大影响，且轴向 (Z 轴方向的偏离) 的影响最大；随 X 射线照射区域的增大，测得的残余应力值会变小；正负 ψ 方向的测量误差显著降低。

2. 小半径缺口件的应力测定技术

为了对小半径缺口件实施 X 射线残余应力测定，并获得可靠的测量结果，综

合起来应当采取下列措施：

(1) 采用细束 X 射线；

(2) 用侧倾法正负 ψ 方向测量；

(3) 尽量提高入射线的强度；

(4) 准确地设置试样和对中测试点。

为此，张定铨等设计制造了衍射仪测定小半径缺口应力测定装置，它包括限束对光装置和侧倾对中附件两部分，限制入射光束的直径为 1mm、0.8mm 和 0.5mm，以适应不同尺度微区应力测定的要求。侧倾对中附件由图 7.21 给出，附件的底座与测角仪中央转盘的尺寸一致，底座的中心线与测角仪的 θ 轴重合。这样该附件与衍射仪的其他附件的拆装完全相同。此外，在加工制造时还必须保证附件的侧倾角法 ψ 转轴与衍射仪的 θ 轴垂直相交于空间 O 点。由蜗轮蜗杆机构 (2) 来实现侧倾法的 ψ 转动。试样台 (5) 的后方连着三副定位拖板 (3), 通过旋钮可使试样在 X,Y,Z 三个方向平移，从而将试件表面的被测量点与空间交点 O 重合，即完成对中调节。为了保证对中调节准确，在蜗轮轴 (侧倾法的 ψ 轴) 中央套嵌有一个五倍的放大镜 (4), 镜内刻有十字线以标志测角仪 θ 轴与 ψ 轴的交点；再加上限束对光装置的可见光光斑的指示，便于对中与对光操作，保证了试样的设置准确度。

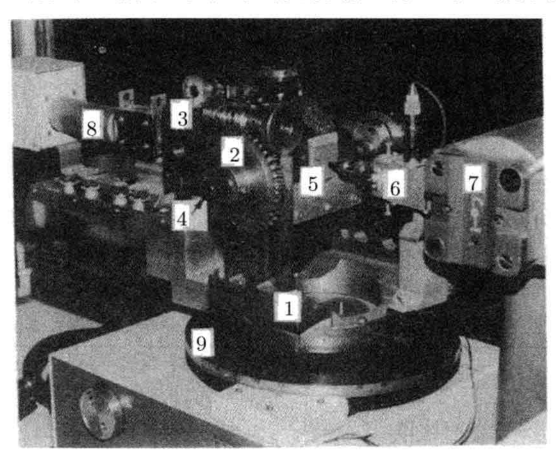


图 7.21 衍射仪测定小半径缺口应力测定装置

1. 基座及立柱；2. 蜗轮蜗杆机构；3. 对中拖板；4. 对中放大镜 (×5)；5. 试样台；6. 限束对光装置；7. X 射线管；8. 探测器；9. 测角仪

该附件还可以用同倾法来测定试样 Y 方向的应力，不过此时衍射仪的 θ 轴又是 ψ 轴。

7.8.4 复杂形状部件残余应力测定实例 —— 曲轴圆角的残余应力测定

曲轴是柴油机的核心部件之一，它不仅影响着柴油机整机质量的可靠性，而且

很大程度上影响着柴油机的使用寿命。大量失效分析表明，曲轴失效形式主要为轴颈过渡圆角的应力集中，绝大多数处，沿其呈 45° 方向扩展，故疲劳裂纹一般最容易在此部位产生并向曲柄深处发展造成曲轴的最终断裂。由于曲轴是一个结构和载荷很复杂，高度应力集中的部件，且易产生变形。因此，改善轴颈过渡圆角处应力集中部位的残余应力状态，是提高曲轴疲劳强度的关键所在。采用喷丸、滚压、等温淬火等工艺对曲轴圆角进行表面强化处理，研究圆角表面处理后的残余应力分布及其对疲劳寿命的影响。

试样为常柴牌 S1100 型曲轴, 材料为 QT70022, 其化学成分:C 为 3.6%~3.9%, Si 为 0.9%~1.2%，Mn 为 0.6%~0.8%，S 小于等于 0.05%，O 小于等于 0.07%；材料力学性能: 显微硬度为 225~305 HV，屈服强度为 700MPa，拉伸强度为 420MPa。主轴颈与连杆轴颈圆角及测试点的分布如图 7.22 所示。

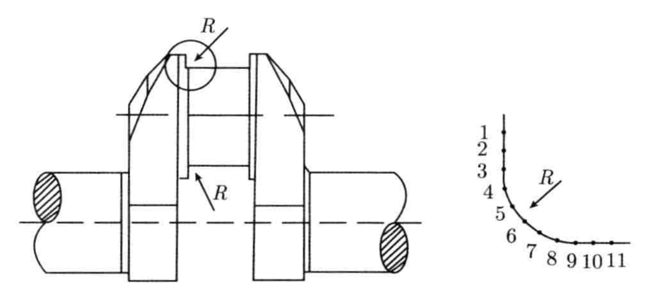


图 7.22　曲轴圆角应力测试点分布

采用 X2350A 型 X 射线应力测定仪分别测定喷丸、滚压、等温淬火等 3 种强化处理工艺后的曲轴残余应力，对于 CrK_α 辐线波长 λ=0.229 09 nm，衍射角 $2\theta_0$ = 156. 4°，衍射面为 (211)，奥氏体的晶格常数 a_0 =0.3592 nm，测试条件见表 7.5。

表 7.5　测试条件

测量方法	侧倾固定 ψ 法	2θ 范围/(°)	164~154
定峰方法	交叉相关法	2θ 扫描步距/(°)	0.10
辐射	Cr 靶、K_α 辐射	计数时/ s	0. 30
衍射晶面	(211)	X 射线管电压/kV	26. 0
ψ/(°)	0, 15.0, 25.0, 30.0	X 射线管电流/mA	6.0
应力常数/[MPa/(°)]	–318	准直管直径/mm	2

试验过程中采用 $\sin^2\psi$ 法，倾角 ψ 分别取 0°、15°、25°、30° 进行测量，其衍射峰如图 7.23(a) 所示。从图 7.23(a) 中可看出, 随 ψ 取值的增大, 衍射峰向较小 θ 值方向平移, 从而可判断材料表面存在残余拉应力。采用数据处理程序对 2θ 原始测量数据进行扣除背底、数值平滑、确定峰位等处理后给出 2θ 值，并利用最小二乘法将各数据点回归成直线, 如图 7.23(b) 所示，则

$$2\theta = b + M\sin 2\psi \tag{7.54}$$

式中

$$M = \frac{\sum_{i=1}^{n} 2\theta \sum_{i=1}^{n} \sin^2\psi - \sum_{i=1}^{n} 2\theta \sin^2\psi}{\left(\sum_{i=1}^{n} \sin^2\psi\right)^2 - n\sum_{i=1}^{n} \sin^4\psi} \tag{7.55a}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} 2\theta\sin^2\psi \sum_{i=1}^{n} \sin^2\psi - n\sum_{i=1}^{n} 2\theta \sum_{i=1}^{n} \sin^4\psi}{\sum_{i=1}^{n} \left(\sin^2\psi\right)^2 - n\sum_{i=1}^{n} \sin^4\psi} \tag{7.55b}$$

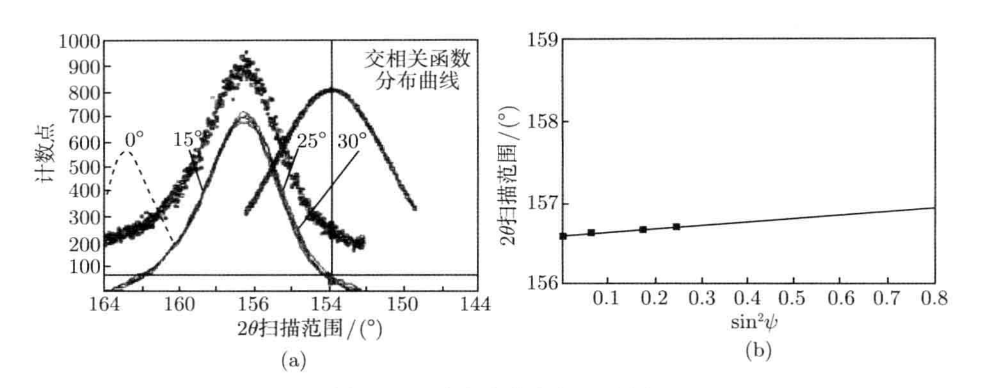


图 7.23 残余应力表征示意图

(a) ψ 为 0°、15°、25°、30° 时 XRD 的衍射峰; (b) 2θ 与 $\sin^2\psi$ 的关系

原始状态的曲轴轴颈圆角处残余应力分布如图 7.24 所示。图 7.24 中拉应力为正，压应力为负。曲轴圆角存在着严重的应力集中，残余应力分布为拉压交错状态，且极不均匀，以高值的拉应为主。因此，曲轴断裂裂纹常发生于此部位。

轴颈喷丸处理后的残余应力测定结果如图 7.25 所示。试验结果表明, 经喷丸强化处理后曲轴残余压应力普遍得到提高，残余应力基本上表现为压应力，其值为 −200~ −420MPa。喷丸处理后的残余压应力主要是由珠丸流反复向工件表面冲击产生两个方向的力引起: ①切向力造成表面弹塑性延伸；②钢丸冲击的表面法向力引起 Hertz 应力，它在一定深度内产生的最大切应力，造成该区域的弹塑性喷丸后塑性变形的保留与弹性变形的松弛，其结果表现为曲轴圆角表层产生残余压应力。在圆角中央处出现了拉应力，对曲轴疲劳寿命有一定的影响。拉应力状态下的曲轴圆角受多次循环应力和应变作用，局部会产生渐进性永久变形，在曲轴圆角处发生疲劳裂纹萌生和扩展。

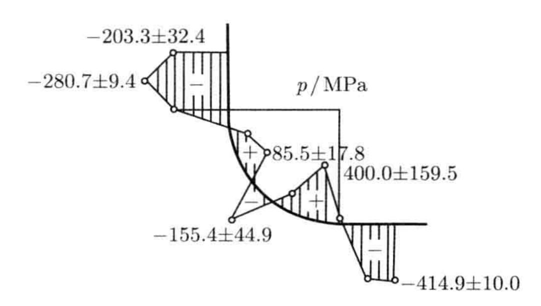


图 7.24　圆角原始状态的残余应力分布图

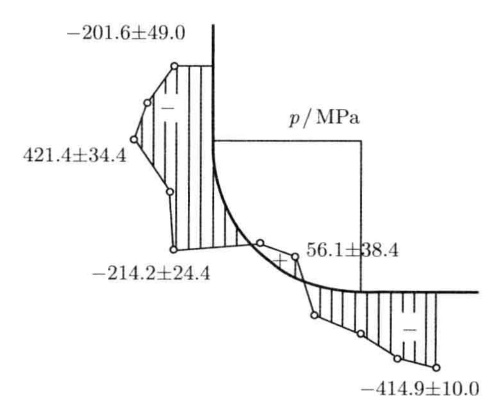


图 7.25　喷丸处理后圆角残余应力分布

滚压处理后曲轴圆角表面局部发生微小塑性变形，产生残余压应力，其残余应力场如图 7.26 所示。滚压是将硬度高且光滑的滚柱与金属表面滚压接触，使其局部发生微小塑性变形，产生残余压应力，不易发生应力松弛现象。在滚轮压力作用下曲轴主轴颈和连杆轴颈过渡圆角处形成一条滚压塑性变形带，其结果表现为产生了残余压应力，可抵消曲轴在工作时的拉力，同时减小了圆角的应力集中，达到提高其疲劳强度的目的。

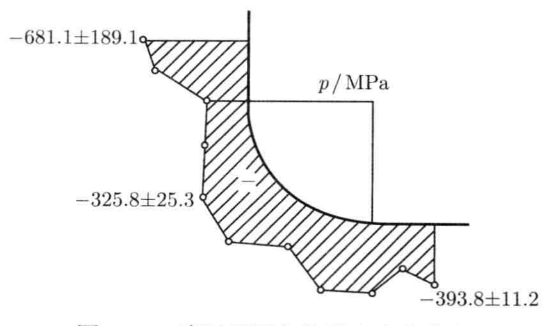


图 7.26　滚压后圆角的残余应力分布

曲轴圆角经等温淬火后表面残余应力分布如图 7.27 所示。试验中测试的残余应力均表现为压应力，这说明曲轴圆角材料成分在等温淬火冷却过程中发生了马氏体相变，引起了材料体积变化，其结果表现为曲轴圆角表面产生残余压应力。

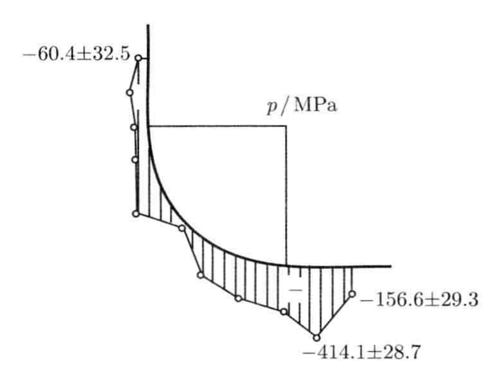


图 7.27 淬火处理后圆角残余应力分布

7.9 多相材料中第 II 类应力对第 I 类应力测定的影响

张定铨和何家文在《材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用》中讨论了第 II 类应力对第 I 类应力测定的影响，并以两相材料为例作了介绍。

当被测试的材料中存在第 II 类应力时，衍射线不仅有明显的宽化效应，还可能造成衍射线的附加位移，可用图 7.28 来示意。图中虚线峰形对应的 $2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}$ 和 $2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}}$ 是单纯由第 I 类应力造成晶面间距变化而产生位移后的 A 相、B 相的衍射角。所以由第 I 类应力引起的衍射线的位移是

$$
\begin{aligned}
\Delta 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}} &= 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}} - 2\theta_{0\mathrm{A}}^{\mathrm{I}} \\
\Delta 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}} &= 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}} - 2\theta_{0\mathrm{B}}^{\mathrm{I}}
\end{aligned}
\tag{7.56}
$$

式中，$2\theta_{0\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}$ 和 $2\theta_{0\mathrm{B}}^{\mathrm{I}}$ 分别是无应力状态下 A 相和 B 相的衍射角。图 7.28 中实线是因第 II 类应力影响所测得的衍射线形 (不考虑其他宽化效应)，它们所对应的衍射角 $2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I,II}}$ 和 $2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I,II}}$ 除了 $\Delta 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}$ 和 $\Delta 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}}$ 外，还包含了因第 II 类应力造成衍射线的附加角位移 $\Delta 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{II,m}}$ 和 $\Delta 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{II,m}}$，总的角位移 $\Delta 2\theta_{\mathrm{A}}$ 和 $\Delta 2\theta_{\mathrm{B}}$ 可理解为由两部分组成，即

$$
\begin{aligned}
\Delta 2\theta_{\mathrm{A}} &= (2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I,II}} - 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}) + (2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}} - 2\theta_{0\mathrm{A}}) = \Delta 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{II}} + \Delta 2\theta_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}} \\
\Delta 2\theta_{\mathrm{B}} &= (2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I,II}} - 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}}) + (2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}} - 2\theta_{0\mathrm{B}}) = \Delta 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{II}} + \Delta 2\theta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}}
\end{aligned}
\tag{7.57}
$$

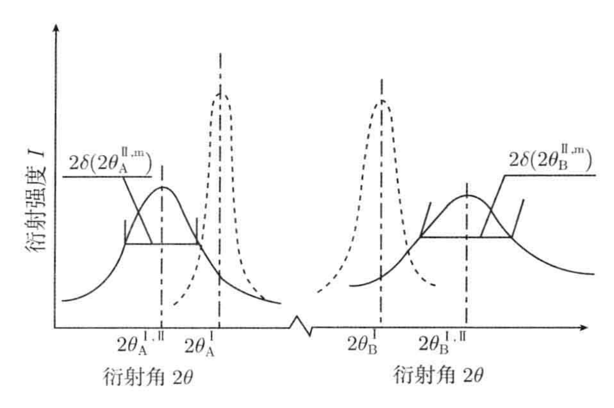


图 7.28　第 II 类内应力对 X 射线衍射谱线的示意图

此外，数值各不相同、存在于各相各个晶粒的第 II 类应力 $\sigma_{r,A}^{II}$ 和 $\sigma_{r,B}^{II}$ 所引起的附加点阵应变还使各相的衍射线发生宽化 (图 7.28 中的 $2\delta(2\theta_A^{II,m})$ 与 $2\delta(2\theta_B^{II,m})$)。这些参与衍射晶粒的晶面间距平均值是第 I 类应力加上第 II 类应力平均值的共同作用的结果，反映到衍射谱线上是衍射线的角位移至 $2\theta_A^{I,II}$ 和 $2\theta_B^{I,II}$。X 射线衍射方法本身无法分开衍射线角位移 $\Delta 2\theta_A$(或 $\Delta 2\theta_B$) 中的 $\Delta 2\theta_A^{I}$ 和 $\Delta 2\theta_A^{II,m}$(或 $\Delta 2\theta_B^{I}$ 和 $\Delta 2\theta_B^{II,m}$)，所以测得的将是照射体积内 A 相 (或 B 相) 特有的平均应力，它包括了 σ_r^{I} 和 $\sigma_{r,A}^{II}$(或 $\sigma_{r,B}^{II}$)。

从目前对这类问题的研究来看，尚未得到很好解决。不过从第 8 章和第 9 章的讨论来看，许多引起衍射线宽化效应的原因，如细 (微纳米) 晶、堆垛层错、位错等都不会引起附加的线位移。

参 考 文 献

安正植, 王文宇. 1990. X 射线应力测定方法. 长春: 吉林大学出版社.

孔德军, 孙波, 朱伟, 等. 2008. 曲轴圆角的残余应力的 XRD 测试研究. 内燃机学报, 26(6): 565–568.

李家宝. 1979. 金属学报, 15(3)：421–431.

李家宝. 1979. 无损检测, 1(6)：22–29.

李家宝. 1984. 机械工程学报, 2092:27–34.

张定铨, 何家文. 1999. 材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用. 西安: 西安交通大学出版社.

张定铨，张玉华，徐可为, 等. 1989. 西安交通大学学报, 23(增刊)：340–342.

Noyan I C, Cohen J B. 1987. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation. Berlin: Springer.

Perry K A. 1982. Experimental Determination of X-ray Elastic Constants. North-western

University M. S. Thesis.

Perry K A, Noyan I C, Rudnik P J, et al. 1970. Advance in X-ray Analysis, 14:360.

Welzel U, Ligot J, Lamparter P, et al. 2005. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. J. Appl. Cryst., 38:1–29.

第 8 章　微观应力和相关衍射宽化效应的线形分析

在 Mittemeijer 和 Scardi 主编的《材料微结构的衍射分析》(*Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*) 一书的前言给 "微结构" 下的定义是：微结构包括成分的非均匀性、材料中物相的含量和分布、晶粒形状及晶粒尺度参数的分布、晶粒 (晶体) 取向分布函数 (织构)、材料的晶界/界面和表面、晶体缺陷 (如空位、位错、堆垛层错和孪生层错) 的浓度和分布，以及由于应变/应力引起的点阵畸变，等等。本章仅研究微晶大小、微观应力和堆垛层错等引起的宽化效应的线形分析，关于位错引起的宽化效应的线形分析将在第 9 章讨论。

8.1　谱线线形的卷积关系

求解相关微结构参数是从待测样品的真实线形分析出发，因此从待测样品的实测线形中求解待测样品的真实线形是理论和实验分析的第一步。

待测样品实测线形 $h(x)$、标样线形 $g(x)$ 和待测样的真实线形 $f(x)$ 三者之间有卷积关系

$$h(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} g(y)f(x-y)\mathrm{d}y \tag{8.1}$$

如图 8.1 所示，因为 $h(x)$ 和 $g(x)$ 可实验测得，故可通过去卷积处理求得待测样的真实线形 $f(x)$。

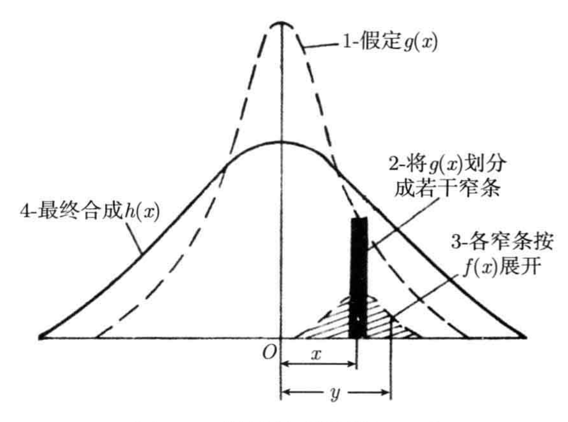


图 8.1　衍射线形的卷积合成

分别定义这 3 个函数的积分宽度。积分宽度等于衍射峰形面积除以曲线的最大值，积分宽度虽不等于谱线强度的半高宽度，但与半高宽度成正比。实测线形函数 $h(x)$ 积分宽度 (综合宽度) 表示为 B，标样衍射线形函数 $g(x)$ 积分宽度 (仪器宽度) 为 b，真实物理线形函数 $f(x)$ 积分宽度 (真实宽度) 为 β。同样可以证明，3 个积分宽度的卷积关系为

$$B = b\beta \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x)\mathrm{d}x \tag{8.2}$$

8.2 晶粒度宽化和微应变宽化

8.2.1 X 射线衍射晶粒度宽化效应——谢乐公式

图 8.2 给出某微晶的 (hkl) 晶面，共 p 层，晶面间距为 d，两相邻晶面的程差 Δl 等于波长倍数时，即

$$\Delta l = 2d\sin\theta = \lambda$$

时衍射线的振幅将有极大值。当入射角 θ 有一个小的偏离量 ε 时，程差可写为

$$\Delta l = 2d\sin(\theta+\varepsilon) = 2d(\sin\theta\cos\varepsilon + \cos\theta\sin\varepsilon)$$

由于 ε 很小，$\cos\varepsilon \approx 1$，$\sin\varepsilon \approx \varepsilon$，故得

$$\Delta l = \lambda + 2\varepsilon d\cos\theta$$

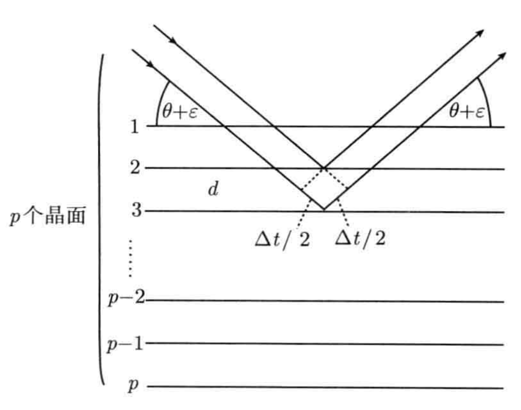


图 8.2 某微晶 hkl 晶面的衍射几何

故相应的相位差为

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta l = 2\pi n + \frac{4\pi}{\lambda}\varepsilon d\cos\theta = \frac{4\pi\varepsilon d\cos\theta}{\lambda}$$

因此，p 层 (hkl) 晶面总的散射振幅为

$$E = E_0 \sum_{k=0}^{p} \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\Delta\phi}$$

得相干函数

$$E = E_0 \frac{\sin\left(\frac{p}{2} \cdot \Delta\phi\right)}{\sin(\Delta\phi/2)}$$

由于 ε 极小，$\sin\frac{\Delta\phi}{2} \approx \frac{\Delta\phi}{2}$，故有 $E = E_0 \frac{p\sin\left(\frac{p}{2} \cdot \Delta\phi\right)}{\frac{\Delta\phi}{2}}$，衍射强度为

$$I = I_0 \frac{p^2 \sin^2\left(\frac{p}{2} \cdot \Delta\phi\right)}{\frac{p}{2} \cdot \Delta\phi}$$

当 ε=0 时，衍射强度有极大值为 $I_{\max} = I_0 p^2$。

衍射线的半高强度与极大强度之比为

$$\frac{I_{\frac{1}{2}}}{I_{\max}} = \frac{1}{2} = \frac{\sin^2\left(\dfrac{4\pi p\varepsilon_{\frac{1}{2}} d\cos\theta}{2\lambda}\right)}{\left(\dfrac{4\pi p\varepsilon_{\frac{1}{2}} d\cos\theta}{2\lambda}\right)^2} = \frac{\sin^2\dfrac{\varphi}{2}}{\left(\dfrac{\varphi}{2}\right)^2}$$

根据 $\dfrac{\sin^2\dfrac{\varphi}{2}}{\left(\dfrac{\varphi}{2}\right)^2}$ 与 $\dfrac{\varphi}{2}$ 之间的函数关系，可以求得当 $\dfrac{\varphi}{2}$=1.40 时方程才成立, 因此有

$$\frac{4\pi p\varepsilon_{\frac{1}{2}} d\cos\theta}{2\lambda} = 1.40$$

并且在衍射线形半极大强度处所对应的全宽度，$\beta_{hkl} = 4\varepsilon_{\frac{1}{2}}$，$\dfrac{2 \times 1.40}{\pi} = 0.89$，式中，$pd$ 之积就是含有限晶面 (hkl) 数目 p 之晶粒尺度，故令 $pd = D_{hkl}$，有

$$\begin{cases} \beta_{hkl} = \dfrac{0.89\lambda}{D_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \\ D_{hkl} = \dfrac{0.89\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \end{cases} \tag{8.3}$$

这就是著名的谢乐 (Scherrer) 公式。值得注意的是，由上述推导可知，D_{hkl} 指的是 (hkl) 晶面法线方向的晶粒尺度。

8.2.2 微观应变引起的宽化

样品中某晶面间距为 d_0，由于微观应力的作用，该晶面的面间距对 d_0 有所偏离，设 d_+ 和 d_- 分别对应于试样衍射线形半高宽处相应的衍射 $2\theta_+$ 和 $2\theta-$，则平均的微观应变 $\varepsilon_{平均}$ 为

$$\varepsilon_{平均} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{平均}$$

而 $\Delta 2\theta = 2\theta_+ - 2\theta_0 = 2\theta_0 - 2\theta_-$，于是, $\beta_{hkl} = 4\Delta\theta$，利用 $\Delta d/d = -\cot\theta \cdot \Delta\theta$ 的关系则有

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\Delta d}{d}\right)_{平均} = \varepsilon_{平均} = \dfrac{\beta_{hkl}}{4}\cot\theta_{hkl} \\ \beta_{hkl} = 4\varepsilon_{平均}\tan\theta_{hkl} \end{cases} \tag{8.4a}$$

式中, β_{hkl} 单位为弧度。若单位 β_{hkl} 为度，则有

$$\begin{cases} \sigma_{平均} = E\varepsilon_{平均} = E\dfrac{\pi\beta_{hkl}\cot\theta_{hkl}}{180^\circ \times 4} \\ \beta_{hkl}(^\circ) = \dfrac{180^\circ \times 4}{E\pi}\sigma_{平均}\tan\theta_{hkl} \end{cases} \tag{8.4b}$$

式 (8.4) 就把平均的应变 ($\varepsilon_{平均}$) 或微观应力 ($\sigma_{平均}$) 与衍射线形的半高宽 (β_{hkl}) 联系起来。

8.3 分离微晶和微观应力宽化效应的各种方法

8.3.1 Fourier 级数法

经过推导，衍射线的强度分布可写为 Fourier 级数形式

$$I_{(2\theta)} = \frac{\mathrm{KPMF}^2}{\sin^2\theta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}(A_n\cos 2\pi nS_3 + B_n\sin 2\pi nS_3) \tag{8.5}$$

其中, 系数为

$$\begin{cases} A_n = \dfrac{N_n}{N_3}\langle\cos 2\pi lZ_n\rangle \\ B_n = \dfrac{N_n}{N_3}\langle\sin 2\pi lZ_n\rangle \end{cases} \tag{8.6}$$

式中, K 为常数，P 和 F 为多重性因子和结构振幅，n 为级数的阶数，S_3 为变量。如果不考虑堆垛层错，则 Z_n 的正负值大致相等，所以 $B_n = 0$，因此只考虑余弦系数 A_n。在系数 A_n 中，N_n/N_3 与晶胞柱的长度相关，是微晶大小的系数，记为 A_n^{c}；$\langle\cos 2\pi lZ_n\rangle$ 与晶胞位置的偏移相关，是微观应变的系数，记为 A_n^{s}，于是有

$$A_n = A_n^{\mathrm{c}}A_n^{\mathrm{s}} \tag{8.7}$$

式中，$A_n^{\rm c}$ 与衍射级 l 无关，$A_n^{\rm s}$ 是 l 的函数，即

$$A_n(l) = A_n^{\rm c} A_n^{\rm s}(l) \tag{8.8}$$

可以证明

$$\langle \cos 2\pi l Z_n \rangle = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi l Z_n [\exp(-a^2 Z_n^2)] {\rm d}Z_n = \exp[-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle] \tag{8.9}$$

其中, Z_n 为晶柱内间隔为 n 的晶胞之间在 a_3 方向的偏移量。

$$A_n(l) = A_n^{\rm c} A_n^{\rm s} = A_n^{\rm c} \exp[-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle] \tag{8.10}$$

作自然对数

$$\ln A_n(l) = \ln A_n^{\rm c} - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \tag{8.11}$$

$\ln A_n(l) \sim l^2$ 作图得系列直线，分别对应于 $n = 0, 1, 2, 3, 4, \cdots$，如图 8.3(a) 所示，斜率对应 Z_n, 而

$$\varepsilon_{\rm L} = \frac{Z_n}{n}$$

于是

$$\langle \varepsilon_{\rm L}^2 \rangle = \frac{\langle Z_n^2 \rangle}{n^2} \tag{8.12}$$

这样求得 $\langle \varepsilon_{\rm L}^2 \rangle$，它为各 a_3 方向上微观应变的方均值。图 8.3(a) 中各 n 值的直线与纵坐标的交点为 $\ln A_n^{\rm c}$，将 $\ln A_n^{\rm c} \sim n$ 作图，如图 8.3(b) 所示。当 $n \to 0$ 时

$$\left(\frac{{\rm d}A_n^{\rm c}}{{\rm d}n} \right)_{n \to 0} = -\frac{1}{N_3} \tag{8.13}$$

因此，在 $A_n^{\rm c} \sim n$ 曲线上，当 $n \to 0$ 时切线与横坐标交点就是 N_3，于是在垂直于 $(00l)$ 晶面方向的平均晶粒尺度 $\langle D_{00l} \rangle$ 为

$$\langle D_{00l} \rangle = N a_3 \tag{8.14}$$

虽然上面的推断是基于正交系的 $(00l)$ 反射，但不难推广到一般情况。即使测的是任意指数 hkl 衍射线，都可认它是 $00l'$ 的衍射。对于立方晶系，$l'^2 = h^2 + k^2 + l^2$，就可利用上述方法求得 $\langle \varepsilon_{\rm L}^2 \rangle$ 和 N_3，只不过 $\langle \varepsilon_{\rm L}^2 \rangle$ 和 N_3 是指与 (hkl) 晶面的垂直方向，因此微晶的尺度为

$$\langle D_{hkl} \rangle = N_3 d_{hkl} \tag{8.15}$$

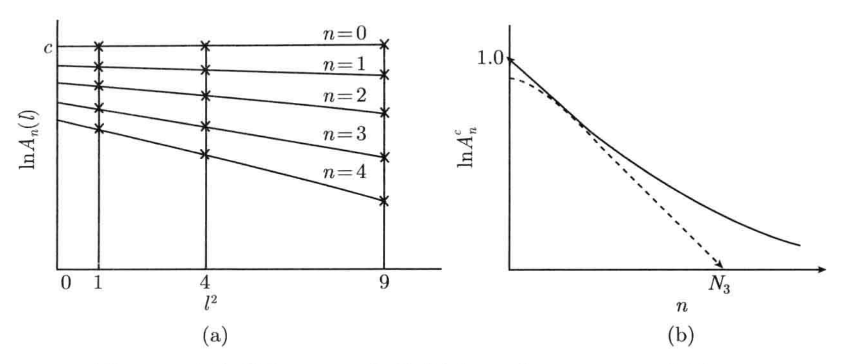


图 8.3 余弦系数 $A_n(l)$ 对 l^2 作图 (a) 和 $\ln A_n^c \sim n$ 作图 (b)

8.3.2 方差分解法

由于卷积的方差之间有加和性，因此可用方差法把微晶宽化和微晶应力宽化两种效应分离。设 $f(x)$、$C(x)$ 和 $S(x)$ 的方差分别为 W、W_C、W_S，于是有

$$W = W_C + W_S \tag{8.16}$$

微晶的线形 $C(x)$ 的方差和微观应变线形 $S(x)$ 的方差分别为

$$\begin{cases} W_C = \dfrac{k\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 D\cos\theta} \\ W_S = 4\tan^2\theta\langle\varepsilon^2\rangle \end{cases} \tag{8.17}$$

式中，k 为 Scherrer 公式中的常数，$\Delta 2\theta$ 为衍射线的角宽度，$\langle\varepsilon^2\rangle$ 为微应变 $\varepsilon_{平均}$ 方均值。于是，待测试样的方差为

$$W = \frac{k\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 D\cos\theta} + 4\tan^2\theta\langle\varepsilon^2\rangle \tag{8.18a}$$

也可改写为

$$\frac{W}{\Delta 2\theta}\cdot\frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{2\pi^2 D} + \frac{4\sin\theta\tan\theta}{\lambda\Delta 2\theta}\langle\varepsilon^2\rangle \tag{8.18b}$$

利用同一辐射不同级的衍射，以 $\dfrac{W\cos\theta}{\Delta 2\theta\cdot\lambda} \sim \dfrac{4\sin\theta\tan\theta}{\Delta 2\theta\cdot\lambda}$ 作图，直线的斜率为 $\langle\varepsilon^2\rangle$，由直线与纵坐标上的截距可获得微晶大小 D。

8.3.3 近似函数法

在待测样品中同时存在微晶和微应力两重宽化效应时，其真实线形 $f(x)$ 应为微晶线形 $C(x)$ 与微观应变线形 $S(x)$ 的卷积，即

$$f(x) = \int C(y)S(x-y)\mathrm{d}y \tag{8.19}$$

设 $C(x)$ 和 $S(x)$ 都为高斯函数或柯西函数，即

$$\begin{cases} C(x) = \mathrm{e}^{-a_1^2x^2} \\ S(x) = \mathrm{e}^{-a_2^2x^2} \end{cases} \text{或} \begin{cases} C(x) = \dfrac{1}{1+a_1^2x^2} \\ S(x) = \dfrac{1}{1+a_2^2x^2} \end{cases} \tag{8.20}$$

那么 $f(x)$、$C(x)$、$S(x)$ 对应的半高宽 β、β_C、β_S 有如下关系

$$\begin{cases} \beta = \beta_C + \beta_S \\ \beta^2 = \beta_C^2 + \beta_S^2 \end{cases} \tag{8.21}$$

将 $\beta_C = \dfrac{0.89\lambda}{D\cos\theta}$ 和 $\beta_S = 4\varepsilon_{\text{平均}}\tan\theta$ 代入则得

$$\begin{aligned} \frac{\beta\cos\theta}{\lambda} &= \frac{0.89}{D} + \bar{\varepsilon} \cdot \frac{4\sin\theta}{\lambda} \\ \frac{\beta^2\cos^2\theta}{\lambda^2} &= \frac{0.792}{D^2} + \bar{\varepsilon}^2 \cdot \frac{16\sin^2\theta}{\lambda^2} \end{aligned} \tag{8.22}$$

从而可以根据各衍射线形求出 β，再用 $\beta\cos\theta/\lambda \sim 4\sin\theta/\lambda$(或 $\beta^2\cos^2\theta/\lambda^2 \sim 16\sin^2\theta/\lambda^2$) 作图，直线的斜率可求出 $\varepsilon_{\text{平均}}$(或 $\varepsilon_{\text{平均}}^2$)，直线与纵坐标的截距可求出 D 或 $\dfrac{0.89}{D}$。

美国的 Jade 程序中求解微晶尺度和微观应变就基于此原理。

8.3.4 前述几种方法的比较

上述三种分离方法在某些材料应用的例子列入表 8.1 中。可见基于不同物理模型的方法的差异是大的，因此任何一种方法仅能作相对测定。

表 8.1 几种材料晶粒大小 D 和微应变 ε 用三种方法的测定结果比较

研究的材料	测定参数	Fourier 级数法	方差法	特殊函数法	
				柯西–高斯	柯西–高斯
钨	D/nm	21.0	17.0	47.0	
	$\varepsilon/(\times10^{-3})$	7.0	7.3	7.7	
铝	D/nm	40.0	50.0		67.0
	$\varepsilon/(\times10^{-3})$	0.7	2.2		1.0
氧化镉	D/nm	17.0	17.0	18.0	
	$\varepsilon/(\times10^{-3})$	7.4	7.0	7.6	
	D/nm	47.0	57.0	57.0	
	$\varepsilon/(\times10^{-3})$	2.9	1.9	1.2	
	D/nm	110.0	130.0	98.0	
	$\varepsilon/(\times10^{-3})$	1.2	0.8	0.6	

续表

研究的材料	测定参数	Fourier 级数法	方差法	特殊函数法	
				柯西–高斯	柯西–高斯
Ag-7.15%Zn	D/nm	19.5	11.6		17.7
	$\varepsilon/(\times 10^{-3})$	2.54	7.37		7.89
Ag-7.012Pd	D/nm	27.0	17.2		
	$\varepsilon/(\times 10^{-3})$	2.18	7.22		

8.4 堆垛层错引起的 X 射线衍射效应

微晶和微观应力无论是单独存在还是同时存在，第 8.3 节中讨论的方法适用各种晶系的不同结构材料。然而，涉及堆垛层错则与结构相关。

8.4.1 密堆六方的堆垛层错效应

Warren 指出，密堆六方的滑移为 $(001)\langle 110\rangle$，孪生系为 $\{102\}\langle 101\rangle$，把实验线形 $F(x)$ 展开为 Fourier 级数，将其余弦系数 A_L^S 对 L 作图，从曲线起始点的斜率求得微晶尺度 D，形变层错概率 f_{D} 和孪生层错概率 f_{T} 之间有三种组合，即

$$\begin{cases} \text{当} h-k=3n \text{或} hk0, & -\left(\dfrac{\mathrm{d}A_L^S}{\mathrm{d}L}\right)_0 = \dfrac{1}{D} \\ \text{当} h-k=3n\pm 1 (l=\text{偶数}), & -\left(\dfrac{\mathrm{d}A_L^S}{\mathrm{d}L}\right)_0 = \dfrac{1}{D} + \dfrac{|l_0|d}{c^2}(3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}}) \\ \text{当} h-k=3n\pm 1 (l=\text{奇数}), & -\left(\dfrac{\mathrm{d}A_L^S}{\mathrm{d}L}\right)_0 = \dfrac{1}{D} + \dfrac{|l_0|d}{c^2}(3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) \end{cases} \tag{8.23}$$

可见，当 $h-k=3n$ 或 $hk0$ 时，无层错效应；当 $h-k=3n\pm 1$ 时，当 l 为偶数时，衍射线严重宽化，当 l 为奇数时，衍射线宽化较小。还能从半高宽计算 f_{D} 和 f_{T}，即

$$h-k=3n\pm 1 \begin{cases} \text{当} l=\text{偶数}, & \beta_f = \dfrac{2l}{\pi}\tan\theta\left(\dfrac{d}{c}\right)^2(3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}}) \\ \text{当} l=\text{奇数}, & \beta_f = \dfrac{2l}{\pi}\tan\theta\left(\dfrac{d}{c}\right)^2(3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) \end{cases} \tag{8.24}$$

β 以弧度为单位，d 为晶面间距，c 为六方 C 轴的点阵参数。

8.4.2 面心立方的堆垛层错效应

对面心立方 (FCC)，Warren 把总的衍射贡献认为是宽化 (b) 和未宽化 (u) 组分的和，并展开为 Fourier 级数，得出结论：余弦系数表征线形宽化；正弦系数表征线形的不对称性，且这种不对称性只表现在线形底部附近，对取半宽度的计算无

影响；常数项与形变层错概率 f_{D} 成正比，使峰巅位移。其中峰位移 $\Delta(2\theta)$ 的表达式为

$$\Delta(2\theta)^{\circ}=\frac{90}{\pi^{2}}\frac{\sum(\pm)L_{0}}{h_{0}^{2}(u+b)}\tan\theta\sqrt{3}f_{\mathrm{D}} \tag{8.25}$$

其中，$\dfrac{\sum(\pm)L_{0}}{h_{0}^{2}(u+b)}=\sum\dfrac{(\pm)L_{0}}{h_{0}^{2}(u+b)}$，$h_{0}=(h^{2}+k^{2}+l^{2})^{1/2}$，有关数据列入表 8.2 中。从表 8.2 可见，由于形变层错的存在，111 线峰 $2\theta_{111}$ 向高角度方向位移，而 $2\theta_{200}$ 向低角度方向位移，它们的二级衍射正好相反。由于 f_{D} 引起峰位移很小，用单线法测量会引起较大误差，故常用线对法，即

$$\begin{cases}(\Delta 2\theta_{200}-\Delta 2\theta_{111})=\dfrac{-90}{\pi^{2}}\sqrt{3}f_{\mathrm{D}}\left(\dfrac{\tan\theta_{200}}{2}+\dfrac{\tan\theta_{111}}{4}\right)\\(\Delta 2\theta_{400}-\Delta 2\theta_{222})=\dfrac{90}{\pi^{2}}\sqrt{3}f_{\mathrm{D}}\left(\dfrac{\tan\theta_{400}}{4}+\dfrac{\tan\theta_{222}}{8}\right)\end{cases} \tag{8.26}$$

可见，用线对峰位移法能求得形变层错概率 f_{D}。

表 8.2　具有层错的 FCC 结构粉末衍射线形的几个有关数据

hkl	$\sum\dfrac{(\pm)L_{0}}{h_{0}^{2}(u+b)}$	$\sum\dfrac{\lvert L_{0}\rvert}{h_{0}(u+b)}$	$\Delta(2\theta)$[式 (8.25)]
111	$\frac{1}{4}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$\frac{90}{\pi^{2}}\sqrt{3}f_{\mathrm{D}}\tan\theta_{111}\left(\frac{1}{4}\right)$
200	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{90}{\pi^{2}}\sqrt{3}f_{\mathrm{D}}\tan\theta_{200}\left(-\frac{1}{2}\right)$
220	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	
311	$-\frac{1}{11}$	$\frac{3}{2}\sqrt{11}$	
222	$-\frac{1}{8}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{90}{\pi^{2}}\sqrt{3}f_{\mathrm{D}}\tan\theta_{222}\left(-\frac{1}{8}\right)$
400	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{90}{\pi^{2}}\sqrt{3}f_{\mathrm{D}}\tan\theta_{400}\left(\frac{1}{4}\right)$

当忽略微观应力的影响，衍射线形 Fourier 级数展开的余弦系数可写为

$$A_{L}^{S}=1-L\left\{\frac{1}{D}+\frac{(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})}{ah_{0}(u+b)}\sum\lvert L_{0}\rvert\right\} \tag{8.27}$$

其对 L 微分得

$$-\frac{\mathrm{d}A_{L}^{S}}{\mathrm{d}L}=\frac{1}{D}+\frac{(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})}{ah_{0}(u+b)}\sum\lvert L_{0}\rvert \tag{8.28}$$

将式 (8.28) 与式 (8.23) 比较，并结合式 (8.24) 得

$$\beta_{\mathrm{f}}=\frac{2}{\pi\,a}\sum\frac{\lvert L_{0}\rvert}{h_{0}(u+b)}\tan\theta(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) \tag{8.29}$$

β_{f} 的单位为弧度，$\sum \dfrac{|L_0|}{h_0(u+b)}$ 对各 hkl 衍射线之值列入表 8.2 中。

8.4.3 体心立方的堆垛层错效应

对体心立方 (BCC) 金属，Warren 也把总的衍射等于宽化 (b) 和未宽化 (u) 之和，并展开为 Fourier 级数，其余弦系数可写为

$$A_L^S = 1 - L\left\{\frac{1}{D} + \frac{(1.5f_{\mathrm{D}} + f_{\mathrm{T}})}{ah_0(u+b)}\sum|L|\right\} \tag{8.30}$$

其对 L 微分得

$$-\frac{\mathrm{d}A_L^S}{\mathrm{d}L} = \frac{1}{D} + \frac{(1.5f_{\mathrm{D}} + f_{\mathrm{T}})}{ah_0(u+b)}\sum|L| \tag{8.31}$$

将式 (8.31) 与式 (8.23)、式 (8.28) 比较，并结合式 (8.29) 和式 (8.29) 得

$$\beta_{\mathrm{f}} = \frac{2}{\pi\, a}\frac{\sum|L|}{h_0(u+b)}\tan\theta(1.5f_{\mathrm{D}} + f_{\mathrm{T}}) \tag{8.32}$$

β_{f} 的单位同样为弧度，对 BCC 结构各 hkl 衍射线的 $\dfrac{\sum|L|}{h_0(u+b)}$ 的值列入表 8.3 中。

表 8.3 含有层错的 BCC 结构粉末衍射各衍射线的 $\dfrac{\sum|L|}{h_0(u+b)}$ 值

hkl	110	200	211	220	310	222	321	400
$\dfrac{\sum\|L\|}{h_0(u+b)}$	$\frac{2}{3}\sqrt{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{2}{3}\sqrt{2}$	$4\sqrt{10}$	$2\sqrt{3}$	$\frac{5}{2}\sqrt{14}$	$\frac{4}{3}$

总结本节可知，式 (8.24)、式 (8.29) 和式 (8.32) 分别表示堆垛层错对密堆六方 (CPH)、面心立方 (FCC) 和体心立方 (BCC) 粉末衍射线条宽化的贡献。

8.5 分离密堆六方 ZnO 中微晶–层错宽化效应的 Langford 方法

Langford 和 Boultif 把花样分解用于 ZnO 微晶尺度和层错复合衍射效应的研究，对于 hkl 衍射，其积分宽度 β_{In} 与层错宽化 β_{f} 有

$$\beta_{\mathrm{In}} = \beta_{\mathrm{f}}c/\cos\phi_z \tag{8.33}$$

$$\begin{cases} 当h-k=3n或hk0, & \beta_{\mathrm{f}}=0 \\ 当h-k=\ 3n\pm1(l=偶数), & \beta_{\mathrm{f}}=3f/\cos\phi_z \\ 当h-k=\ 3n\pm1(l=奇数), & \beta_{\mathrm{f}}=f/\cos\phi_z \end{cases} \tag{8.34}$$

式中, ϕ_Z 为衍射面与六方基面 (001) 间的夹角，f 为层错概率，c 为 c 轴的点阵参数。

当微晶和层错两种效应同时存在时，为了获得 β_f 可分别采用 Lorentzian 近似或 Lorentzian-Gaussian 近似，这里仅介绍前者。

总的线宽 β_a 与 β_c、β_f 有如下关系

$$\beta_\mathrm{a} = \beta_\mathrm{c} + \beta_\mathrm{f} \tag{8.35}$$

对于各向同性的球形微晶

$$\begin{cases} \text{当}h-k=3n\text{或}hk0, & \beta_\mathrm{a}=\beta_\mathrm{c} \\ \text{当}h-k=\ 3n\pm1(l=\text{偶数}), & \beta_\mathrm{a}=\beta_\mathrm{c}+\ 3f/\cos\phi_z \\ \text{当}h-k=\ 3n\pm1(l=\text{奇数}), & \beta_\mathrm{a}=\beta_\mathrm{c}+f/\cos\phi_z \end{cases} \tag{8.36}$$

对于各向异性的圆柱体微晶, 先从 (100) 和 (001) 的真实半高宽 $\beta_{1/2}$ 经 Scherrer 公式计算得 $D_{100}=D$，$D_{001}=H$。再按下式计算 D_{101} 和 D_{102}。

$$\begin{aligned}\beta_z =&\frac{D}{\pi}\frac{1}{\sin\phi_z}\left[\frac{8}{3}+2q\cos^{-1}q-\frac{1}{2q}\sin^{-1}q\right.\\ &\left.-\frac{5}{2}(1-q^2)^{1/2}+\frac{1}{3}(1-q^2)^{3/2}\right],\quad 0\leqslant\phi_z\leqslant\phi\end{aligned} \tag{8.37}$$

$$\beta_z = D\frac{1}{\sin\phi_z}\left[\frac{8}{3\pi}-\frac{1}{4q}\right],\quad \varphi\leqslant\phi_z\leqslant\frac{\pi}{2} \tag{8.38}$$

其中

$$\varphi=\tan^{-1}\left(\frac{D}{H}\right) \tag{8.39}$$

$$q=H(\tan\phi_z)/D \tag{8.40}$$

式中，β_z 为扣除仪器宽化后的 101 和 102 的本征宽度，然后再用所得的 D_{101} 和 D_{102} 及 Scherrer 公式反算出它们的微晶宽化 $\beta_\mathrm{c}(\beta_{101},\beta_{102})$，最后按式 (8.34) 求得 f。显然，这种方法十分麻烦，如果再考虑包括微应变的三重效应，就几乎不可能计算了；而且公式的物理意义也不明确，量纲分析难以理解，不过这种思路提示我们，用 (101) 和 (102) 求解 f 时，必须考虑 D_{101}、D_{102} 和 D_{001}、D_{100} 的差别。

8.6　分离 XRD 线宽多重化宽化效应的最小二乘方法

8.6.1　分离微晶和微观应力宽化效应的最小二乘方法

实际经验告诉我们，用式 (8.22) 作图，由于宽化的各向异性以及测量误差，常

会使人工 $\dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}$ 对 $\dfrac{4\sin\theta}{\lambda}$ 作直线图有一定困难，即使用 Origin 程序作图，也会产生较大误差。因此，设

$$\begin{cases} Y_i = \dfrac{\beta_i\cos\theta_i}{\lambda}, & a = \dfrac{0.89}{D} \\ X_i = \dfrac{4\sin\theta_i}{\lambda}, & m = \varepsilon \end{cases} \tag{8.41}$$

重写式 (8.22) 为

$$Y = \alpha + mX \tag{8.42}$$

其最小二乘方的正则方程组为

$$\begin{cases} \sum^n Y_i = an + m\sum^n X_i \\ \sum^n X_iY_i = a\sum^n X_i + m\sum^n X_i^2 \end{cases} \tag{8.43a}$$

这是典型的二元一次方程组，写成矩阵形式 (略去下标) 为

$$\begin{pmatrix} n & \sum X \\ \sum X & \sum X^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum Y \\ \sum XY \end{pmatrix} \tag{8.43b}$$

其判别式为

$$\Delta = \begin{vmatrix} n & \sum X \\ \sum X & \sum X^2 \end{vmatrix} \tag{8.44}$$

当 $\Delta \neq 0$ 时，才能有唯一解

$$\begin{cases} a = \dfrac{\Delta_a}{\Delta} = \dfrac{\begin{vmatrix} \sum Y & \sum X \\ \sum XY & \sum X^2 \end{vmatrix}}{\Delta} = \dfrac{\sum Y\sum X^2 - \sum X\sum XY}{n\sum X^2 - \left(\sum X\right)^2} \\ m = \dfrac{\Delta_m}{\Delta} = \dfrac{\begin{vmatrix} n & \sum Y \\ \sum X & \sum XY \end{vmatrix}}{\Delta} = \dfrac{n\sum XY - \sum X\sum Y}{n\sum X^2 - \left(\sum X\right)^2} \end{cases} \tag{8.45}$$

式 (8.45) 对于不同晶系、不同结构均适用。从下述可知，对于存在层错的密堆六方，只有与层错无关 ($h-k=3n$ 或 $hk0$) 的线条才能计算。

8.6.2 分离微晶-层错 XRD 线宽化效应的最小二乘方法

采用 Lorentzian 近似，同时受微晶和层错影响，总的半高宽 β 为微晶宽化 β_c 和层错宽化 β_{f} 之和，即

$$\beta = \beta_{\mathrm{c}} + \beta_{\mathrm{f}} \tag{8.46}$$

先讨论 CPH 结构，把式 (8.3) 和式 (8.24) 代入式 (8.46)，并乘以 $\dfrac{\cos\theta}{\lambda}$ 得

$$h-k=3n\pm1\begin{cases}\text{当}l=\text{偶数}, & \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}})+\dfrac{0.89}{D}\\ \text{当}l=\text{奇数}, & \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})+\dfrac{0.89}{D}\end{cases} \tag{8.47}$$

令

$$\begin{cases} Y=\dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}, & \begin{cases} f=3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}} & (\text{当}l=\text{偶数})\\ f=3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}} & (\text{当}l=\text{奇数})\end{cases}\\ X=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}, & A=\dfrac{0.89}{D}\end{cases} \tag{8.48}$$

式 (8.47) 重写为

$$Y = fX + A \tag{8.49}$$

类似式 (8.42)~ 式 (8.45) 的推导得

$$\begin{cases} A=\dfrac{\varDelta_A}{\varDelta}=\dfrac{\begin{vmatrix}\sum Y & \sum X\\ \sum XY & \sum X^2\end{vmatrix}}{\varDelta}=\dfrac{\sum Y\sum X^2-\sum X\sum XY}{n\sum X^2-\left(\sum X\right)^2}\\ f=\dfrac{\varDelta_f}{\varDelta}=\dfrac{\begin{vmatrix} n & \sum Y\\ \sum X & \sum XY\end{vmatrix}}{\varDelta}=\dfrac{n\sum XY-\sum X\sum Y}{n\sum X^2-\left(\sum X\right)^2}\end{cases} \tag{8.50}$$

求出 D_{even}、f_{even}、D_{odd}、f_{odd} 后，再用式 (8.51)

$$\begin{cases} f_{\mathrm{even}}=3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}}\\ f_{\mathrm{odd}}=3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}\end{cases} \tag{8.51}$$

联立求得 f_{D} 和 f_{T}。

8.6.3 分离微应力-层错二重宽化效应的最小二乘方法

对于 CPH，$h-k=3n\pm1$，采用 Lorentzian 近似，则有

$$\beta=\beta_{\rm f}+\beta_{\rm s} \tag{8.52}$$

将式 (8.4) 和式 (8.24) 代入式 (8.52)，并乘以 $\dfrac{\cos\theta}{\lambda}$ 得

$$\begin{cases} \text{当}l=\text{偶数}, & \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\rm D}+3f_{\rm T})+\varepsilon\dfrac{4\sin\theta}{\lambda} \\ \text{当}l=\text{奇数}, & \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\rm D}+f_{\rm T})+\varepsilon\dfrac{4\sin\theta}{\lambda} \end{cases} \tag{8.53}$$

令

$$\begin{cases} Y=\dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}, & f=3f_{\rm D}+3f_{\rm T}\ (\text{当}l=\text{偶数}) \\ X=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}, & f=3f_{\rm D}+f_{\rm T}\ (\text{当}=\text{奇数}) \\ Z=\dfrac{4\sin\theta}{\lambda}, & A=\varepsilon \end{cases} \tag{8.54}$$

则得

$$Y=fX+AZ \tag{8.55}$$

类似式 (8.42)~ 式 (8.45) 的推导得

$$\begin{cases} f=\dfrac{\Delta_f}{\Delta}=\dfrac{\begin{vmatrix}\sum YZ & \sum Z^2\\ \sum XY & \sum XZ\end{vmatrix}}{\Delta}=\dfrac{\sum YZ\sum XZ-\sum Z^2\sum XY}{(\sum XZ)^2-\sum X^2\sum Z^2} \\ A=\dfrac{\Delta_A}{\Delta}=\dfrac{\begin{vmatrix}\sum XZ & \sum YZ\\ \sum X^2 & \sum XY\end{vmatrix}}{\Delta}=\dfrac{\sum XZ\sum XY-\sum X^2\sum YZ}{\left(\sum XZ\right)^2-\sum X^2\sum Z^2} \end{cases} \tag{8.56}$$

比较可知，式 (8.41)、式 (8.48) 和式 (8.54)，式 (8.45)、式 (8.50) 和式 (8.56) 式，其形式是对应一致的，这给编制计算程序带来方便，但必须注意其符号的物理意义。

8.6.4 微晶-微应力-层错三重宽化效应的最小二乘方法

对于密堆六方结构的样品，当 $h-k=3n\pm1$ 时，仍采用 Lorentzian 近似，衍射线总的半高宽 β 为

$$\beta=\beta_{\rm f}+\beta_{\rm c}+\beta_{\rm s} \tag{8.57}$$

把式 (8.3)、式 (8.4) 和式 (8.24) 代入式 (8.57)，并乘以 $\dfrac{\cos\theta}{\lambda}$ 得

$$h-k=3n\pm1\begin{cases}\text{当}l=\text{偶数}, & \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}})+\dfrac{0.89}{D}+\varepsilon\dfrac{4\sin\theta}{\lambda}\\ \text{当}l=\text{奇数}, & \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})+\dfrac{0.89}{D}+\varepsilon\dfrac{4\sin\theta}{\lambda}\end{cases}\tag{8.58}$$

令

$$\begin{cases}Y=\dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}, & \begin{cases}f=3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}} & (\text{当}l=\text{偶数})\\ f=3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}} & (\text{当}l=\text{奇数})\end{cases}\\ X=\dfrac{2l}{\pi}\left(\dfrac{d}{c}\right)^2\dfrac{\sin\theta}{\lambda}, & A=\dfrac{0.89}{D}\\ Z=\dfrac{4\sin\theta}{\lambda}, & B=\varepsilon\end{cases}\tag{8.59}$$

式 (8.58) 重写为

$$Y=fX+A+BZ\tag{8.60}$$

最小二乘方的正则方程为

$$\begin{cases}\sum XY=f\sum X^2+A\sum X+B\sum XZ\\ \sum Y=f\sum X+An+B\sum Z\\ \sum YZ=f\sum XZ+A\sum Z+B\sum Z^2\end{cases}\tag{8.61}$$

写成矩阵形式为

$$\begin{pmatrix}\sum X^2 & \sum X & \sum XZ\\ \sum X & n & \sum Z\\ \sum XZ & \sum Z & \sum Z^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}f\\ A\\ B\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sum XY\\ \sum Y\\ \sum YZ\end{pmatrix}\tag{8.62}$$

当该三元一次方程组的判别式

$$\varDelta=\begin{vmatrix}\sum X^2 & \sum X & \sum XZ\\ \sum X & n & \sum Z\\ \sum XZ & \sum Z & \sum Z^2\end{vmatrix}\neq0\tag{8.63}$$

时，才有唯一解

$$\left\{\begin{aligned} f &= \frac{\Delta_f}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum XY & \sum X & \sum XZ \\ \sum Y & n & \sum Z \\ \sum YZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{vmatrix}}{\Delta} \\ A &= \frac{\Delta_A}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum XY & \sum XZ \\ \sum X & \sum Y & \sum Z \\ \sum XZ & \sum YZ & \sum Z^2 \end{vmatrix}}{\Delta} \\ B &= \frac{\Delta_B}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XY \\ \sum X & n & \sum Y \\ \sum XZ & \sum Z & \sum YZ \end{vmatrix}}{\Delta} \end{aligned}\right. \tag{8.64}$$

从上述公式推导可知，只有当 $h-k=3n\pm1$，l=偶数和 l=奇数的衍射线条数目 m_{even} 和 m_{odd} 均满足大于等于 2(两重效应) 和大于等于 3(三重效应) 时才能求解。

以上关于分离微晶–层错、微应力–层错的两重宽化效应和微晶–微应力–层错的三重宽化效应的方法，虽然仅对密堆六方结构推导，但推导方法和结果也适用于面心立方或体心立方结构，不过应注意所存在的重要差别, 特别是层错项及其系数的重要差别。

8.6.5 系列计算程序的结构

1. 密堆六方、面心立方和体心立方层错宽化效应比较

为了比较，现把三种结构的三重宽化效应有关公式集中重写如下：

对于 CPH，$h-k=3n\pm1$

$$\left\{\begin{aligned} &\text{当}l=\text{偶数},\quad \frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{2l}{\pi}\left(\frac{d}{c}\right)^2\frac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\rm D}+3f_{\rm T})+\frac{0.89}{D}+\varepsilon\frac{4\sin\theta}{\lambda} \\ &\text{当}l=\text{奇数},\quad \frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{2l}{\pi}\left(\frac{d}{c}\right)^2\frac{\sin\theta}{\lambda}(3f_{\rm D}+f_{\rm T})+\frac{0.89}{D}+\varepsilon\frac{4\sin\theta}{\lambda} \end{aligned}\right.$$

对于 FCC

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{2\pi a}\sum\frac{|L_0|}{h_0(u+b)}\frac{\sin\theta}{\lambda}(1.5f_{\rm D}+f_{\rm T})+\frac{0.89}{D}+\varepsilon\frac{4\sin\theta}{\lambda}$$

对于 BCC

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{2\pi a}\frac{\sum|L|}{h_0(u+b)}\frac{\sin\theta}{\lambda}(1.5f_{\rm D}+f_{\rm T})+\frac{0.89}{D}+\varepsilon\frac{4\sin\theta}{\lambda}$$

可见三种结构的层错引起宽化效应的表达式有相似之处，其重要差别是：①层

错概率的关系上，对于 CPH，$h-k=3n$ 和 $hk0$ 与层错无关，当 $h-k=3n\pm1$，$l=$偶数时，$f=3f_{\rm D}+3f_{\rm T}$；而 $l=$ 奇数时，$f=3f_{\rm D}+f_{\rm T}$；对于 FCC 和 BCC 则都是 $f=1.5f_{\rm D}+f_{\rm T}$。②层错项的系数的差异，对于 CPH，$l=$ 偶数和 $l=$ 奇数时，形式相同，但取值不同。但对于 FCC 和 BCC 形式相同，取值也不同，分别来源于表 8.2 和表 8.3。③另外，对于 CPH 可以求得 $f_{\rm D}$ 和 $f_{\rm T}$；对 FCC，在求得 f 后，可据式 (8.26) 之一求出 $f_{\rm D}$，进而求得 $f_{\rm T}$；而对 BCC 只能求得 $(1.5f_{\rm D}+f_{\rm T})$。

2. **计算程序系列结构**

计算程序系列结构如图 8.4 所示。

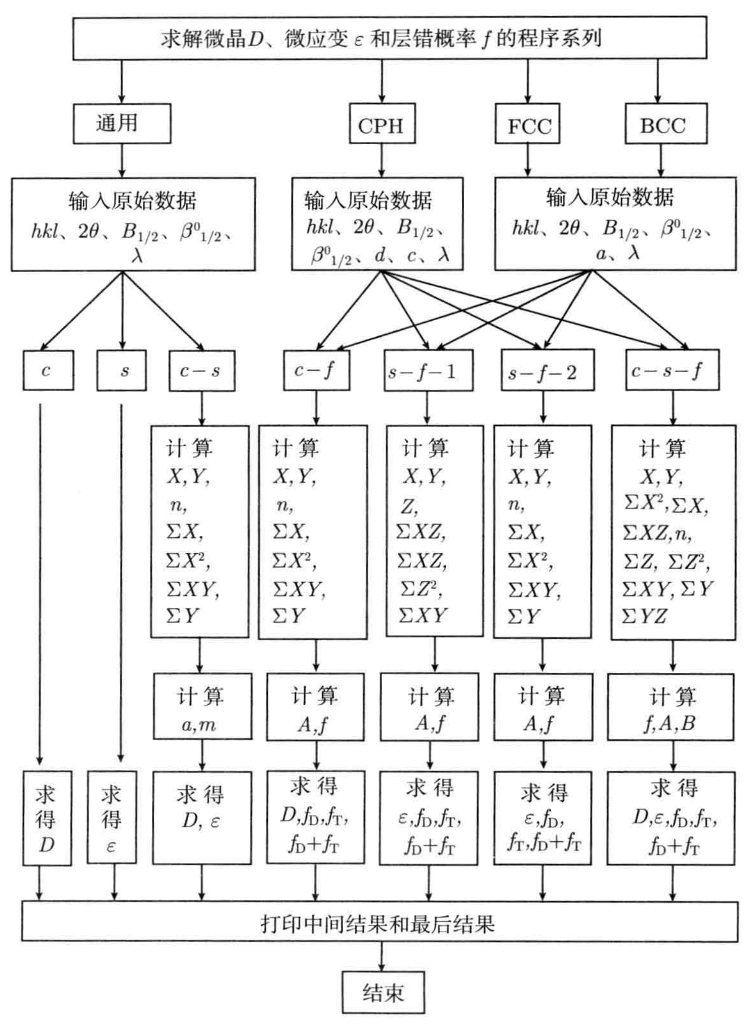


图 8.4　计算程序系列结构

下面将介绍若干实际应用的例子。

8.7 面心立方纳米材料 NiO 的制备和表征中微结构的研究

为了对面心立方纳米材料微结构进行实验研究，我们采用具有近密堆六方结构的 β-$Ni(OH)_2$ 为原材料，在 300~800 ℃进行热分解。

$$\beta\text{-Ni(OH)}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$$

获得不同晶粒大小的纳米晶，NiO 属面心立方结构，空间群 $Fm3m$(No.225)，点阵参数为 4.177Å。β-$Ni(OH)_2$ 分解后的典型 XRD 花样由图 8.5 给出。

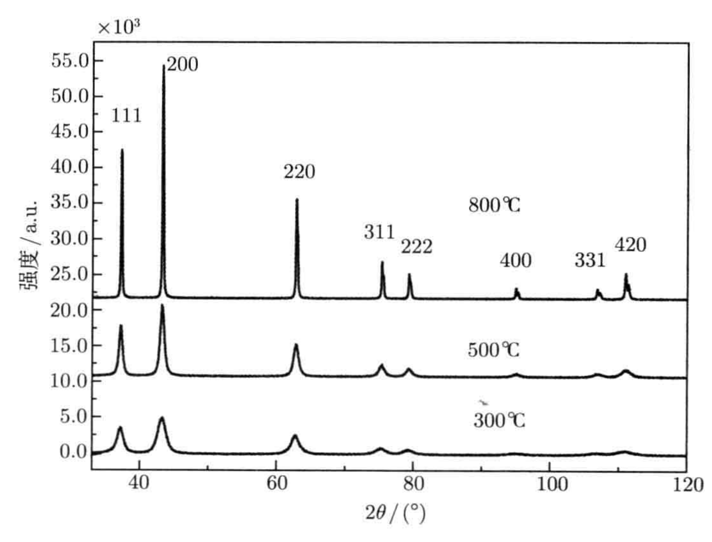


图 8.5 β-$Ni(OH)_2$ 分解后的典型 XRD 花样, 显示了不同分解温度的明显差别

图 8.5 花样属典型的面心立方结构 (两密一疏) 的特征，还可初步看到不同分解温度的明显差别，即温度越高，衍射线条越明锐，温度越低，衍射线宽化严重。为了详细分析和研究这组 XRD 花样所提供的信息，用 Jade6.5 程序初步处理后所获的数据列入表 8.4 中。由表 8.4 可知，FWHM 随温度升高而明显减小，800 ℃时最小，而高角度线条的 K_α 双线已分离较好，故可认为它已不存在宽化效应，并把其 FWHM 值作 $\beta_{1/2}^0$ 应用。

为了判断纳米 NiO 中三种宽化效应的存在状况，先计算 300 ℃和 600 ℃两个样品的 $\beta\cos\theta$ 和 $\beta\cot\theta$(其中 $\beta = B_{1/2} - \beta_{1/2}^0$，$B_{1/2} = \text{FWHM}$)，见表 8.5。

表 8.4　纳米 NiO 的 XRD 的原始数据 2θ 和 $B_{1/2}(^\circ)$

hkl		111	200	220	311	222	400	331	420
$2\theta/(^\circ)$		37.172	47.195	62.752	77.257	79.231	97.851	107.716	110.848
FWHM/(°)	800 ℃, 2h	0.171	0.165	0.192	0.188	0.217	0.179	0.285	0.280
	600 ℃, 2h	0.329	0.343	0.425	0.453	0.462	0.549	0.729	0.696
	500 ℃, 2h	0.608	0.730	0.844	0.950	0.968	1.269	1.471	1.488
	400 ℃, 2h	0.704	0.836	0.954	1.128	1.148	1.410	1.933	1.836
	300 ℃, 2h	1.144	1.440	1.807	1.847	1.453	7.016	7.944	2.625

表 8.5　300℃和 600℃两个样品的 $\beta\cos\theta$ 和 $\beta\cot\theta$

		111	200	220	311	222	400	331	420
300 ℃	$\beta\cos\theta$	0.016	0.020	0.022	0.022	0.019	0.034	0.080	0.023
	$\beta\cot\theta$	0.025	0.028	0.018	0.018	0.018	0.023	0.050	0.014
600 ℃	$\beta\cos\theta$	0.0026	0.0029	0.0035	0.0036	0.035	0.0045	0.0046	0.0041
	$\beta\cot\theta$	0.0082	0.0078	0.0034	0.0030	0.003	0.0030	0.0029	0.0025

可见，无论哪个样品，各衍射线的 $\beta\cot\theta$ 都相差较大，表明不存在微应变效应，这和热分解反应是相符的；各衍射线的 $\beta\cos\theta$ 也有一定差别，这表明不是单一的微晶宽化效应，而是伴随堆垛层错的存在，或许是微晶形状各向异性造成的。但对于立方晶，这种概率较小或者说晶粒形状各向异性不会这样严重。因此，认为用这种方法制备的纳米 NiO 中存在微晶–层错二重宽化效应。于是，有

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{2\pi a}\frac{\sum|L|}{h_0(u+b)}\frac{\sin\theta}{\lambda}(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})+\frac{0.89}{D}\tag{8.65}$$

令

$$\begin{aligned}&Y=\frac{\beta\cos\theta}{\lambda},\quad X=\frac{1}{2\pi a}\frac{\sum|L|}{h_0(u+b)}\frac{\sin\theta}{\lambda}\\&f=(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}),\quad A=\frac{0.89}{D}\end{aligned}\tag{8.66}$$

于是可用式 (8.50) 求解。

为了进一步说明层错在这组样品的存在情况，我们用不受形变层错产生峰位移的衍射线，即 220、311、331、420 四条衍射线的 2θ 值，按立方晶系求解点阵参数的最小二乘方方法求得 a_0，然后用 a_0 计算 d_{111} 和 d_{200} 及 $2\theta_{111}$ 和 $2\theta_{200}$，并与实验测得各样品的 $2\theta_{111}$ 和 $2\theta_{200}$ 作对比，并未发现实测 $2\theta_{111}$ 向高角度方向位移，也未发现 $2\theta_{200}$ 向低角度方向位移。参考式 (8.26) 可得 f_{D} 近乎为零的结论，求得的结果示于图 8.6 中，可见平均纳米晶的尺度随热分解温度升高而明显增大，

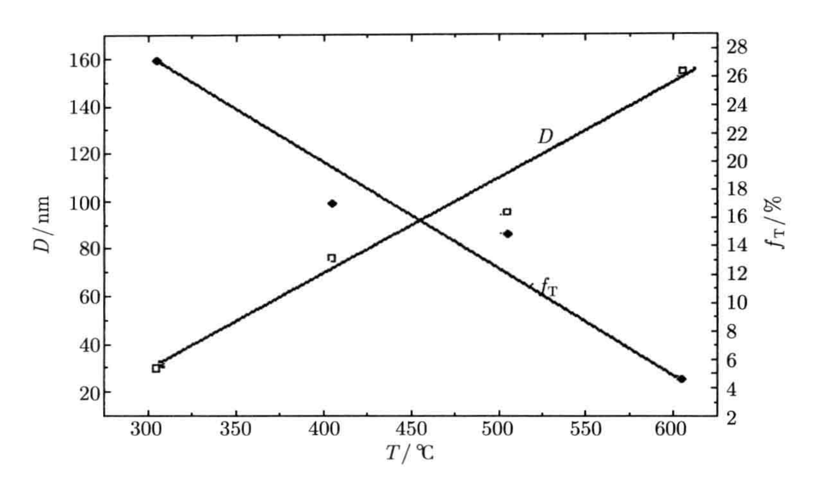


图 8.6 热分解获得纳米晶大小和层错概率的温度效应

层错概率则反而大大降低，这符合热力学规律。

8.8 体心立方结构 V-Ti 合金在储放氢中的微结构研究

V 基储氢合金 (V-Ti-Mn-Fe) 属体心立方结构, 其吸氢前后和放氢后的 XRD 花样示于图 8.7 中。由图 8.7 可见，吸氢不仅使衍射线宽化，而且还有相变，主要数据列入表 8.6。考虑吸氢过程伴随微应变是可能的，但不大可能存在晶粒细过程。经计算两个样品 110、200、112 三条线的 $\beta\cot\theta$ 值相差不小，表明这类样品可能存在微应变–层错二重效应。

对 BCC 和 FCC 结构均有

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{2\pi\, a}\frac{\sum|L|}{h_0(u+b)}\frac{\sin\theta}{\lambda}(1.5f_{\rm D}+f_{\rm T})+\varepsilon\frac{4\sin\theta}{\lambda} \tag{8.67}$$

令

$$\begin{aligned}&Y=\frac{\beta\cos\theta}{\lambda},\quad X=\frac{1}{2\pi a}\frac{\sum|L|}{h_0(u+b)}\frac{\sin\theta}{\lambda},\quad Z=\frac{4\sin\theta}{\lambda}\\&F=(1.5f_{\rm D}+f_{\rm T}),\quad A=\varepsilon\end{aligned} \tag{8.68}$$

式 (8.68) 对 BCC 和 FCC 结构其形式是一样的，但其中 $\dfrac{1}{2\pi\, a}\dfrac{\sum|L|}{h_0(u+b)}$ 是不同的，

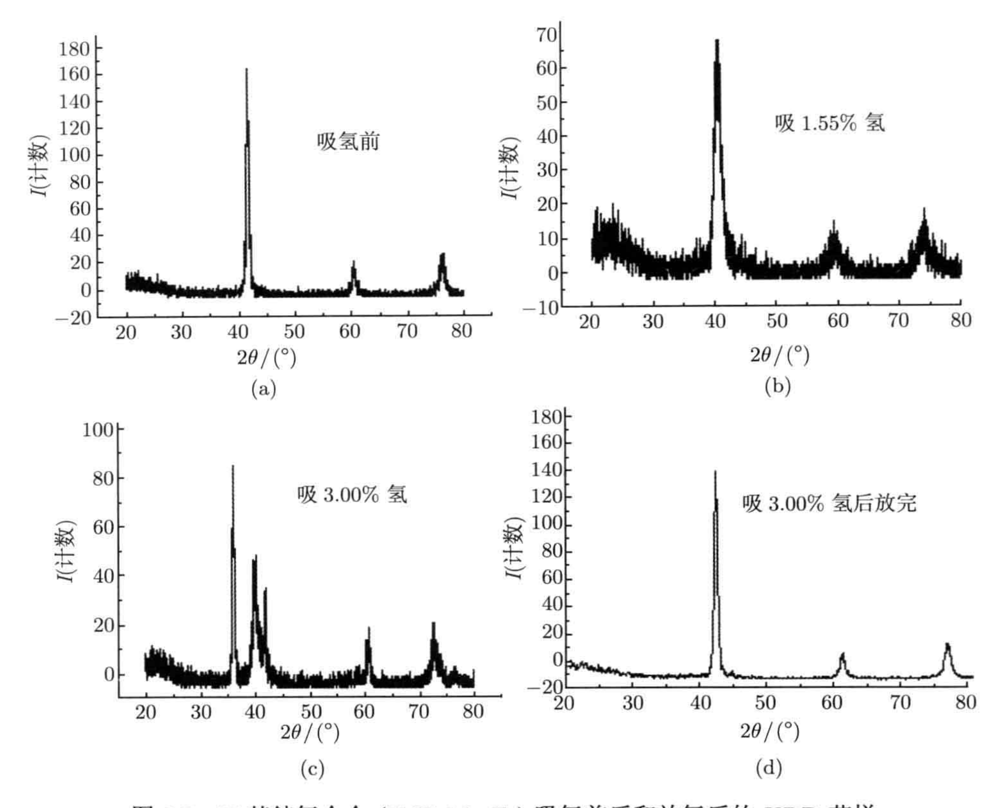


图 8.7　V 基储氢合金 (V-Ti-Mn-Fe) 吸氢前后和放氢后的 XRD 花样

表 8.6　V 基储氢合金吸氢前后和放氢后的 XRD 数据

BCC	hkl	110	200	211	110	200	211
$\dfrac{\sum \lvert L\rvert}{h_0(u+b)}$		$\frac{2}{3}\sqrt{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	0.9428	1.3333	0.8165
$\beta_0/(^\circ)$					0.105	0.108	0.110
			$2\theta/(^\circ)$			FWHM/(°)	
4H	Before	41.857	61.714	77.428	0.428	0.623	0.893
4H+1	1.00%H	40.714	59.286	77.286	1.214	2.143	2.500
4H+1.55	1.55%H	40.357	59.208	77.000	1.250	2.500	2.678
4H+3	7.00%H	40.000	60.000	72.857	0.893	0.786	1.428
4H-all	0.00%H	42.142	60.714	77.428	0.536	1.142	1.214
FCC	hkl	111	200	220	111	200	220
$\sum \dfrac{\lvert L_0\rvert}{h_0(u+b)}$		$\sqrt{\frac{3}{4}}$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0.866	1.000	0.707
$\beta_0/(^\circ)$					0.100	0.105	0.108
			$2\theta/(^\circ)$			FWHM/(°)	
4H+3	3.00%H	37.071	41.857	60.714	0.250	0.321	0.422
4H+4	7.00%H	37.991	41.757	60.550	0.429	0.571	0.667

已列入表 8.5 中，可用式 (8.56) 求解。经如此处理和分析，表 8.6 中的数据所得结果列入表 8.7 中。并假定 $f_{\mathrm{D}}=f_{\mathrm{T}}$, 固有 $\bar{f}=(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})/2.5$，比较这些数据可知：

(1) 吸氢过程, 无论是 BCC 相还是 FCC 相，点阵参数和宏观应变 ε^{I} 都随吸氢量增加而增加，放氢则正好相反，即点阵参数和晶胞体的变化是可逆的。

(2) 吸氢过程使微观张应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$ 增加，直至 FCC 相开始出现为止；放氢后存在微观压应变，BCC 中的层错概率随吸氢量增加而增加，直至 FCC 相出现后会变小，但 FCC 中的 f 则随吸氢量增加而减少。

(3) 吸氢过程会产生相变，其过程是 BCC→ 畸变的 BCC→BCC+FCC→FCC+BCC→FCC；放氢过程的相变是 FCC→FCC+BCC→BCC+FCC→BCC。其中 FCC 是指 VH_2 类氢化物。

(4) 吸放氢过程的相变是可逆的，但引入的微应变和层错是不可逆的，至少不是完全可逆的。

表 8.7 V 基储氢合金吸氢前后和放氢后的 XRD 数据分析结果

		相	a/Å	$\varepsilon^{\mathrm{I}}=\dfrac{a-a_0}{a_0}(\times10^{-3})$	$\varepsilon^{\mathrm{II}}/(\times10^{-3})$	$\bar{f}$/%
4H	吸氢前	BCC	7.0345	0.00	7.72	0.06
4H+1	1.00%	BCC	7.1237	1.27	7.99	17.56
4H+1.55	1.55%	BCC	7.1373	1.46	20.43	38.64
4H+3	3.00%	BCC	7.1478	1.61	19.89	37.24
		FCC	7.3145	0.00	−17.54	87.70
4H+4	7.00%	FCC	7.3338	0.26	−1.43	29.50
4H 放氢完	0.00%	BCC	7.0428	0.12	−1.95	22.20

8.9 生产态 β-Ni(OH)$_2$ 中的微结构的研究

β-Ni(OH)$_2$ 属六方晶体，空间群 $P\bar{3}m1$(No.164), a=7.126Å，c=7.605Å，c/a =1.473, 基本属于密堆六方。β-Ni(OH)$_2$ 一般用低温沉积方法制备，它是镍–氢、镍–镉电池的正极材料。几个样品的 X 射线衍射花样示于图 8.8 中，从中可见，衍射线宽化是各向异性的。分析表明，这种原始材料中仅存在晶粒–层错二重宽化效应, 经 Jade7.5 程序除去 K_{α_2} 成分和 Refine 拟合处理得到的原始数据列入表 8.8(a) 中。按以下两种方法分析数据，①用 101、102、201、202 四条线按 8.7.2 节中式 (8.50)、式 (8.51) 处理数据结果列入表 8.8(b) 中。从图 8.8 可知，201 和 202 的强度已很低，许多情况下得不到 201 和 202 的可信 FWHM 数据而无法进行。②从图 8.9 对纳米晶的剖面图分析得

$$D_{101} = \frac{D_{001}}{\cos\phi_{101}} = 1.973D_{001}, \quad D_{102} = \frac{D_{001}}{\cos\phi_{102}} = 1.317D_{001} \tag{8.69}$$

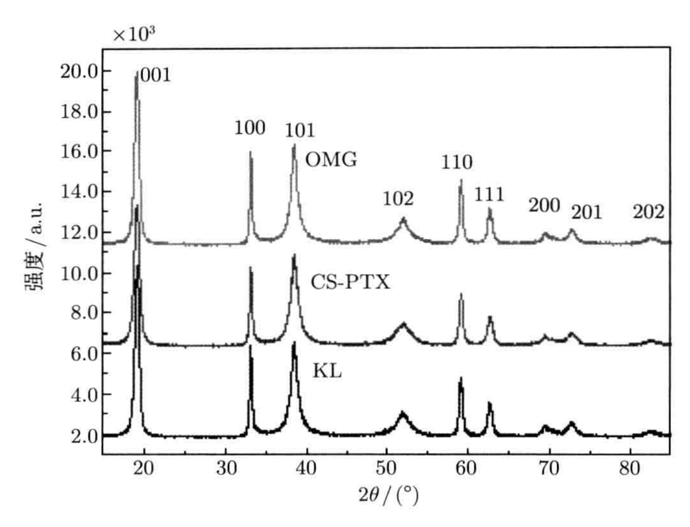


图 8.8　三种 β-Ni(OH)$_2$ 样品的 X 射线衍射花样

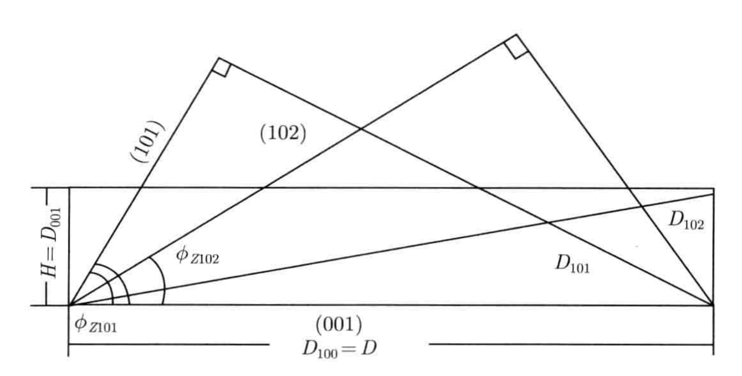


图 8.9　β-Ni(OH)$_2$ 微晶剖面图

代入式 (8.70a)

$$\begin{aligned} &\text{当}l=\text{偶数}, \frac{\beta_{101}\cos\theta_{101}}{\lambda} = \frac{2l}{\pi}\left(\frac{d_{101}}{c}\right)^2\frac{\sin\theta_{101}}{\lambda}(3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}}) + \frac{0.89}{D_{101}} \\ &\text{当}l=\text{奇数}, \frac{\beta_{102}\cos\theta_{102}}{\lambda} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{d_{102}}{c}\right)^2\frac{\sin\theta_{102}}{\lambda}(3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) + \frac{0.89}{D_{102}} \end{aligned} \tag{8.70a}$$

如果忽略不同 β-Ni(OH)$_2$ 之间因点阵参数的差异引起的峰位移，可把有关数据代

入得

$$0.6122\beta_{101} = 34.4074(3f_{\rm D} + f_{\rm T}) + \frac{0.89}{1.973D_{001}}$$
$$0.5827\beta_{102} = 51.4028(3f_{\rm D} + 3f_{\rm T}) + \frac{0.89}{1.313D_{001}} \tag{8.70b}$$

式中 β_{101}、β_{102} 的单位为弧度，D_{001} 的单位为Å，均为已知，从而可求得 $f_{\rm D}$、$f_{\rm T}$ 和 $f_{\rm D}+f_{\rm T}$。联立求得结果也列入表 8.7(b)。比较两种方法的计算结果，符合较好，特别是 $f_{\rm D}+f_{\rm T}$。

表 8.8(a) 一种 β-Ni(OH)$_2$ 的 X 射线衍射原始数据 $\beta^0_{\frac{1}{2}}$ 和实数半宽度 $B_{\frac{1}{2}}$

hkl	001	100	101	102	110	111	201	202
$\beta^{\circ}_{\frac{1}{2}}/(^{\circ})$	0.130	0.191	0.216	0.217	0.283	0.287	0.326	0.330
$B_{\frac{1}{2}}/(^{\circ})$	0.606	0.288	1.077	2.090	0.391	0.641	1.260	2.161

表 8.8(b) 一种 β-Ni(OH)$_2$ 的 X 射线衍射数据的分析结果

D_{hk}/nm	D_{001}	D_{100}	D_{110}	D_{100}/D_{001}	晶粒形状	$f_{\rm D}$/%	$f_{\rm T}$/%	$f_{\rm D}+f_{\rm T}$
	17.1	51.9	37.9	3.04	底面平行于六方基面(001)的矮胖柱体			
方法①	$D_{\rm odd}$=11.6		$D_{\rm evn}$=10.1			1.1	7.7	8.8
方法②	D_{101}=37.74		D_{102}=22.52			4.7	5.1	9.8

8.10 Mg-Al 合金中的微结构研究

Mg-Al 合金有着广泛的应用。为了提高合金的抗腐蚀性能，可在合金中添加某些合金元素，如 Ca 和/或稀土等。为了研究这些元素在合金中的某种行为，进行这些添加元素对合金微结构影响的研究。两个典型样品的 XRD 花样示于图 8.10 中。由图可知，①合金由 Mg 基固溶体 (标有 hkl 的) 和 $Mg_{17}Al_{12}$(“*” 号所示) 两相组成，加 Ca 能抑制 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的析出，但会出现其他少量相；②加 Ca 合金的衍射线明显较窄，其有关数据列入表 8.9(a)。为了分析和处理这些数据，先讨论微结构的存在状态。合金的金相组织观察表明，晶粒大小在微米量级，不应该存在微晶宽化效应，铸态和挤压后可能存在残余应变。Mg 及其固溶体合金均属密堆六方结构，存在堆垛层错是可能的。但从表 8.9(a) 中的 FWHM 数据可知，它们与前文研究的纳米晶 ZnO 一样，选择宽化并不明显，故有

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{2c}\frac{\cos\theta}{\lambda}\cdot\cos\phi_Z\cdot 2f + \varepsilon\frac{4\sin\theta}{\lambda} \tag{8.71}$$

从原理上讲，可用 100、002 和 110 等线的 FWHM 数据求得 ε，然后代入式 (8.71)

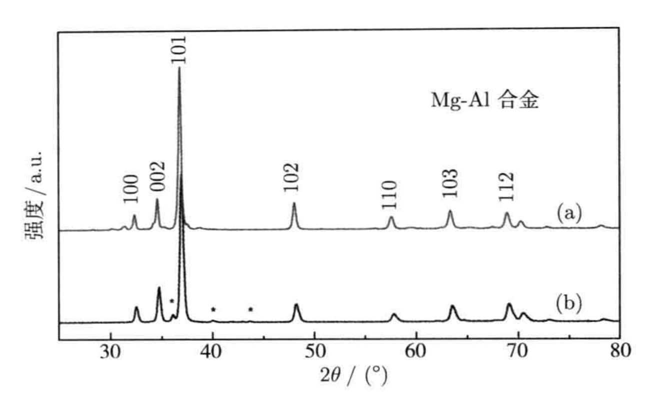


图 8.10　铸态 Mg-Al 合金的 XRD 花样

(a) 未添加；(b) 添加 3%Ca

表 8.9(a)　Mg-Al 合金的 XRD 原始数据

hkl			100	002	101	102	110
$2\theta/(^\circ)$			32.594	37.818	37.863	48.104	57.805
$\beta_0/(^\circ)$			0.107	0.107	0.106	0.110	0.100
材料及其状态			FWHM/(°)				
铸态	10	未加	0.351	0.346	0.364	0.474	0.572
	11	3%Ca	0.262	0.255	0.286	0.331	0.402
挤压后	20	未加	0.286	0.274	0.336	0.419	0.521
	22	3%Ca	0.194	0.231	0.255	0.185	0.412
铸态	07-1	未加	0.353	0.260	0.348	0.403	0.439
	07-2	1%RE	0.300	0.262	0.391	0.365	0.522
	07-3	0.5%Sr	0.264	0.255	0.297	0.348	0.482
	07-4	1%RE+1%RE	0.242		0.217	0.323	0.408

表 8.9(b)　表 8.9(a) 数据的分析计算结果

微结构参数			f/%	$\varepsilon^{\mathrm{II}}/(\times10^{-4})$
铸态	10	未加	7.24	− 1.4
	11	3%Ca	1.95	− 2.8
挤压后	20	未加	7.90	− 1.4
	22	3%Ca	7.19	− 1.4
铸态	07-1	未加	7.10	− 2.9
	07-2	1%RE	7.46	− 7.3
	07-3	0.5%Sr	7.40	− 1.4
	07-4	1%RE+0.5%RE	2.41	− 0.0

用 101 和/或 102 的 FWHM 数据，即可求得 f。但计算结果表明，直接把 $\bar{\varepsilon}$ 对宽化的贡献分配给 101 或 102 是不合理的，故

令

$$\begin{cases} Y = \dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda}, & Z = \dfrac{4\sin\theta}{\lambda} \\ X = \dfrac{\cos\theta}{2c\lambda}\cos\phi_Z, & F = 2f, \quad A = \varepsilon \end{cases} \tag{8.72}$$

于是，可用式 (8.56) 分析计算表中 101 和 102 的数据，某结果列入表 8.9(b)。由这些结果可知：

(1) 无论是铸态还是挤压后，加 Ca 都使合金的层错概率 f 减小。

(2) 单加混合稀土 (RE) 效果不明显，当加 0.5%Sr 或加 1%RE ＋ 0.5%Sr 时，均能使合金的层错概率 f 减小。

(3) 合金无论是铸态还是挤压后都存在残余压应变。这一重要结果说明，这类添加元素能提高合金的层错能，降低合金的层错概率，从而明显提高合金的抗腐蚀性能。

8.11 作图法与最小二乘法的比较

第 8.3 节所介绍的各种方法都是通过作图来求解的，其中 Jade 程序也是用作图法来求解晶粒大小和微观应变的，而第 8.6 节 ~8.10 节都是用最小二乘法数值求解，这有什么本质差别吗？让我们先来看看有关具体例子。

MmB_5 合金在球磨 30min 前、后的 X 射线衍射花样如图 8.11 所示，其属六方结构，$P6/mmm$(No.191) 空间群，各衍射线指标化结果示于图中。球磨后各线条明显宽化，200 和 111 条线已无法分开，有关数据列入表 8.10 中。首先，按式 (8.3) 和式 (8.4a) 分别求得 D_{hkl} 和 ε_{hkl}，由表 8.10 的 D_{hkl} 和 ε_{hkl}，求得 $\overline{D}_{hkl} = (77.19 \pm 13.91)$Å，$\varepsilon^{\rm II} = (1.15 \pm 0.23) \times 10^{-2}$ 。其次，利用表 8.10 后两列的数据，借助 Origin 程序作 $\dfrac{\beta\cos\theta}{\lambda} \sim \dfrac{4\sin\theta}{\lambda}$ 关系图，如图 8.12 所示，得

$$D = \frac{0.89}{5.88439 \times 10^{-3}} = 151\text{Å}, \bar{\varepsilon} = 5.466 \times 10^{-3}$$

最后，把有关数据代入式 (8.45) 用最小二乘方法求得

$$a = \frac{(0.059\,301\,4 \times 6.655\,715\,6 - 5.465\,943\,0 \times 0.068\,545\,7)}{5 \times 6.655\,715\,6 - 5.465\,943\,0^2} = 5.886\,6 \times 10^{-3}$$

$$D = \frac{0.89}{a} = \frac{0.89}{5.886\,6 \times 10^{-3}} = 151(\text{Å}) = 15.1(\text{nm})$$

$$m = \varepsilon^{\rm II} = \frac{(5 \times 0.068\,545\,7 - 5.465\,943\,0 \times 0.059\,301\,4)}{5 \times 6.655\,715\,6 - 5.465\,943\,0^2} = 5.464\,5 \times 10^{-3}$$

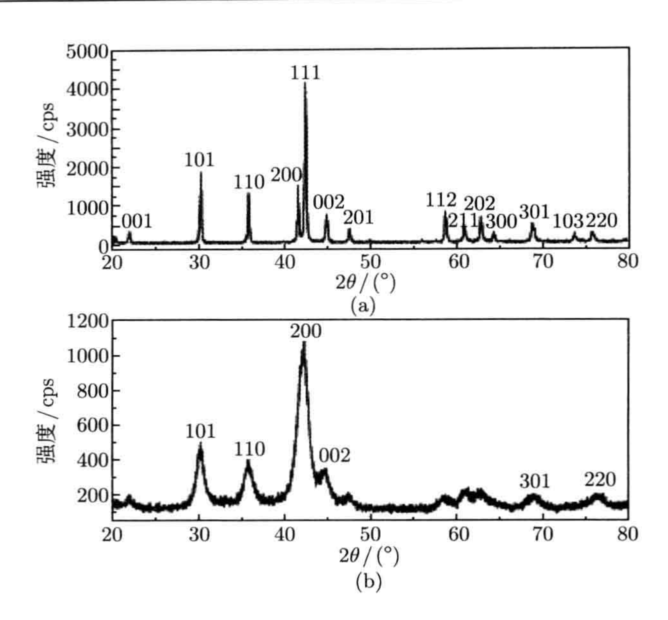


图 8.11　Ni-MH 电池负极材料 MmB_5 球磨 30min 前 (a)、后 (b) 的 XRD 花样 (CuK_α 辐射)

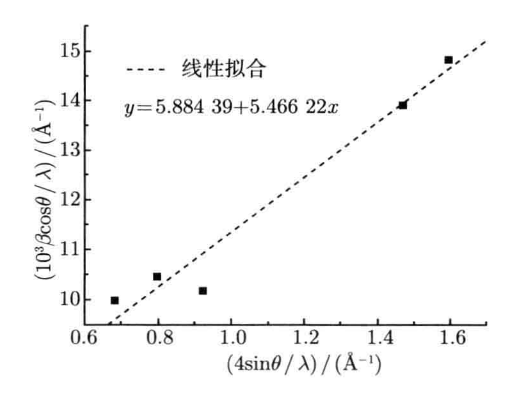


图 8.12　MmB_5 合金球磨 30min 后，表 8.10 后两列数据线性拟合

表 8.10　MmB_5 球磨 30min 后衍射数据 ($\lambda = 1.5418$Å)

hkl	$2\theta/(°)$	$B_{1/2}/(°)$	$\beta^0_{1/2}/(°)$	β/rad	D_{hkl}/Å	ε_{hkl}	$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}/(\text{Å}^{-1})$	$\frac{4\sin\theta}{\lambda}/(\text{Å}^{-1})$
101	30.46	1.014	0.10	17.952×10^{-3}	89.15	1.46×10^{-2}	9.983×10^{-3}	0.6815
110	37.82	1.081	0.11	17.947×10^{-3}	87.09	1.31×10^{-2}	10.459×10^{-3}	0.7978
200	41.60	1.081	0.12	17.773×10^{-3}	87.52	1.10×10^{-2}	10.170×10^{-3}	0.9213
301	69.02	1.689	0.20	27.988×10^{-3}	67.08	0.94×10^{-2}	17.889×10^{-3}	1.4698
220	77.90	1.858	0.20	28.938×10^{-3}	60.14	0.93×10^{-2}	17.800×10^{-3}	1.5955

综合三种方法的结果见表 8.11。

表 8.11　三种方法的结果

	D/nm	ε^{II}
单线计算平均法	7.7±1.4	(11.5±2.3) $\times10^{-3}$
作图法	17.1	7.466$\times10^{-3}$
最小二乘方法	17.1	7.465$\times10^{-3}$

可见作图法与最小二乘方法惊人的一致，这是因为 Origin 线性拟合就是基于最小二乘方原理；至于 $D = (7.7\pm1.4)$nm 和 17.1nm 的差别是可以理解的，这是因为真实宽化是微晶和微应力两种效应的贡献。同理，$\varepsilon = (11.5\pm2.3)\times10^{-3}$ 是不可信的。

作图法与最小二乘法的比较可得如下结论：①建立在特殊函数基础上的作图法和最小二乘方法分析结果完全一致，因为两者都基于线性拟合；②作图法只能解决二重宽化效应，而最小二乘法既能解决二重宽化效应，也能解决三重和四重宽化效应分离问题。

实际应用发现，由于不同材料的结构不同，制备的方法不同，微晶、微观应力和层错的存在状态也不同，数据分析和处理方法也不尽相同。因此，对不同情况，合理应用分离微晶–微应力、微晶–层错、微应力–层错二重和微晶–微力–层错三重 X 射线衍射宽化效应的一般理论和方法显得十分重要。

实际应用还发现，所提出的分离多重宽化效应的方法，能用于评价和研究纳米材料及其在使用过程中微结构的变化，从而把材料性能与微结构参数联系起来，建立性能与结构之间的关系，并且已获得不少有益结果。

参 考 文 献

程国峰, 杨传铮, 黄月鸿. 2008. 密堆六方纳米 ZnO 的 X 射线衍射表征与分析. 无机材料学报, 23(1):199–202.

程国峰, 杨传铮, 黄月鸿. 2010. 纳米材料的 X 射线分析. 北京: 化学工业出版社.

程利芳，杨传铮，蒲朝辉, 等，2008. 面心立方纳米材料中微结构的 X 射线衍射表征. 科学研究月刊，8(8)：54–57.

李辉, 杨传铮, 刘芳. 2009. 测定六方石墨堆垛无序度的 X 射线衍射研究新方法. 中国科学 B 辑化学, 38(9)：755～850 ；Liu H, Yang C Z, Liu F. 2009. Novel method for determining stacking disorder degree in hexagonal graphite by X-ra diffraction. Science in China, Series B:Chemistry, 52(2):117–180.

李辉, 杨传铮, 刘芳. 2008. 碳电极材料石墨化度和堆垛无序度的 X 射线衍射研究. 分析技术学报，23(2)：161–167.

李佳, 杨传铮, 张建, 等. 2009. 石墨/$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 电池嵌脱锂物理机制的研究. 物理学报，58(6)：682–690.

李玉霞, 杨传铮, 娄豫皖, 等. 2009. MH/Ni 电池充放电过程导电物理机制的研究. 化学学报，67(9)：901–909.

娄豫皖, 马丽萍, 李晓峰, 等. 2006. MH-Ni 电池中稀土贮氢合金微结构研究. 有金属材料与工程, 55 (3):412–417.

娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳. 2008. MH/Ni 电池用 β-$Ni(OH)_2$ 的 XRD 表征和综合评价. 电源技术, 06.

娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳. 2009. MH-Ni 电池中电极材料 β-$Ni(OH)_2$ 添加剂效应的研究. 电源技术, 33(6):449–453.

娄豫皖, 杨传铮, 夏保佳. 2009. 镍氢电池的循环性能与电极材料微缺陷的研究. 化学学报, 66(10): 1173–1180.

娄豫皖，杨传铮，马丽萍，等. 2006. 基于遥感技术北京湿地资源变化研究. 中国科学 (E 辑) 技术科学，36(5)：467–482.

钦佩, 娄豫皖, 杨传铮, 等. 2006. 分离 X 射线衍射线多重宽化效应的新方法和计算程序. 物理学报，55(3)：1325–1335.

邱利，胡王和. 1998. X 射线衍射技术及设备. 北京：冶金工业出版社.

汪保国, 李志林, 杨传铮, 等. 2006. AB_5 储氢合金微观结构 X 射线衍射正确表征. 电源技术，30(12)：1013–1016.

王英华. 1987. X 光衍射技术基础. 北京：原子能出版社.

杨传铮, 娄豫皖, 李玉霞, 等. 2009. MH-Ni 电池电极活性材料精细结构与电池性能关系研究的一些进展. 物理学进展，29(1)：108–126.

杨传铮，蒲朝辉，李志林. 2009. 纳米镍粉的制备和微结构的 X 射线衍研究. 纳米科技，6(2)：2–7.

杨传铮，张建. 2008. X 射线衍射研究纳米材料微结构的一些进展. 物理学进展，28(3)：280–313.

Franklin R E. Acta Cryst. 1950,3:107-121;158-159; Acta Cryst 1951, 4:253–261; Proc.R.Soc, London sel, A 209:196–212.

Hang Shi Reimers J N and Dahn J R. 1993. Strcture-refinement program for disordered carbons. J. Appl. Cryst., 26:827–836.

Klug H P, Alexander L E. 1974. X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: Wiley-Interscience.

Langford J I, Bouitif A, Auffrédic J P, et al. 1993. The use of pattern decomposition to study the combined X-ray diffraction effects of crystallite size and stacking faults in ex-oxalate zinc oxide. J. Appl. Cryst., 26(1):22–32.

Lou Y W, Yang C Z, Ma L P, et al. 2006. Science in China. ser. E: Technological Science, 49(3):297–312.

Materials Data Inc. 2004. Jade 7.0 XRD Pattern Processing. USA：Materials Data Inc.

Warren B E. 1969. X-Ray diffraction. London：Addison-Wesley.

ZhaoH P, ChuanZ Y, Li C, et al. 2008. X-Ray diffraction characterization and study of the microstructure in hexagonal close-packed nano material. Powder Diffraction，23(3)：213–223.

第 9 章　形变金属材料中的位错和微结构宽化的线形分析

第 8 章介绍的衍射线形分析除用来研究微观 (第 II 类) 应力及相关微结构 (微纳米晶大小、堆垛层错) 外，还可用来研究形变金属材料的微观应变和位错。

多晶体(或嵌镶结构十分严重的单晶) 所包含的位错密度可以从 X 射线衍射数据估算。当这种多晶材料的衍射呈斑点状不连续时，位错密度处于下述二者之间

$$\rho_1 = \frac{\alpha}{bD} \tag{9.1}$$

$$\rho_2 = \frac{\alpha}{3bd} \tag{9.2}$$

式中, D 为晶粒大小，d 为晶粒内嵌镶块的大小，α 为晶粒内嵌镶块的总错角，b 为伯氏矢量的模。当这种多晶材料呈现连续的衍射环时，可根据衍射的真实宽度 β 估计位错密度

$$\rho = 15 \times \frac{\beta^2}{b^2} \tag{9.3}$$

衍射线的宽化效应引起的原因有：微 (纳) 米晶宽化、微观应力宽化、层错 (孪生) 和位错宽化等。50 多年前 Warren-Averbach 处理晶粒–微应变宽化二重宽化问题，把衍射线展开为 Fourier 级数，通过余弦系数分析把两种效应分开，但直至今天还存在许多困难。1976 年，Wilkens 改进了基于 Krivoglaz 和 Ryaboshapka 的理论和方法，处理了 “制约无序” 位错分布效应，成功地测量了形变铜单晶中的位错密度和位错分布参数。王煜明等从单晶 Wilkens 曲线导出一组多晶标准曲线，能研究多晶固体中的位错。随着形变金属每个晶粒小角度边界的复杂化，经常会存在胞结构 (cell structure)，不能用 Wilkens 理论来处理。因此，有理由用 Warren-Averbach(WA) 分析以在德拜衍射线形中从应变宽化中分离出晶粒宽化，即小角度边界的位错对晶粒宽化的贡献(因为它们的长程应变场相互抵消)。现在，Wilkens 理论可用于由于胞内位错引起的应变宽化。弹性储存能容易地从位错的密度和分布的结果来计算。下面介绍 Fourier 方法、Williamson 公式和改进的 Williamson-Hall 方法、王煜明的方法，以及作者发展的最小二乘法。

9.1 Fourier 方法和改进的 Williamson-Hall 方法

9.1.1 Williamson 公式和改进的 Williamson-Hall 方法

基本方法是衍射线形的 Fourier 展开，为了计算 Fourier 转换系数，每个线形被分为 60 个间隔。事实上，为了 Warren-Averbach 分析，我们仅需要物理宽化线形 6 个最大的系数 $A(n)(n=0,1,2,3,4,5)$，而不用真实线形。物理宽化线形 $f(x)$ 可展开为

$$f(x)=\sum_{n}(A(n)\cos 2\pi nx+B(n)\sin 2\pi nx) \tag{9.4}$$

$$A(n)=A^{D}(n)\cdot A^{S}(n) \tag{9.5a}$$

$$\ln|A(n)|=\ln|A^{D}(n)|+\ln|A^{S}(n)| \tag{9.5b}$$

式中, 上标 D 和 S 分别表示晶粒 “大小” 和 “显微畸变”。按 8.3.1 节介绍的方法可求得晶块尺度 D 和均方应变 $\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$，于是位错密度 ρ 的表达式为

$$\rho=\frac{2\sqrt{3}}{b}\cdot\frac{\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}}{D} \tag{9.6}$$

这就是 Williamson 公式。其中, b 为柏氏矢量，D 为特定方向的晶块大小，$\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$ 为该方向上的均方应变。

当假定晶粒宽化可以忽略时, 平均位错密度 ρ 能从 X 射线衍射线形的 Fourier 展开的余弦系数获得

$$\ln|A(n)|\cong-\rho n^2 Q\ln(R_{\mathrm{e}}/n) \tag{9.7}$$

式中, $|A(n)|$ 是衍射线形作 Fourier 展开参数 n 的函数的 Fourier 系数, R_{e} 是位错的外切半径。Q 是与所谓 “形式” 位错密度 ρ^* 和真实位错密度 ρ 相关的常数, 这里 $\rho^*=\rho Q$, ρ^* 为从 X 射线测量直接获得的位错密度；因子 Q 是由衍射实验中位错引起的比对因子 (contrast facter)，表示如下

$$Q=\frac{\pi g^2 b^2\bar{G}}{2} \tag{9.8}$$

式中，g、b 分别是衍射矢量和 Burgers 矢量的绝对值；$\bar{G}$ 是位错线的 Burgers 矢量 b 和位错线矢量 l 间的相对位置与衍射矢量 g 决定的几何因子的平均值。

用 $\Delta K=2\cos\theta_{\mathrm{B}}\cdot\Delta\theta/\lambda$ 表示线形的半高宽, 这里 $2\Delta\theta$ 是用弧度表示的 FWHM，θ_{B} 是布拉格角。当微晶宽化和位错宽化同时存在时，有

$$\Delta K=\Delta K^{D}+\Delta K^{d} \tag{9.9}$$

式中，ΔK^D 和 ΔK^d 分别为晶粒大小和位错的贡献，晶粒的贡献与反射级无关。

$$\Delta K^D = 0.89/D \tag{9.10}$$

这里的 D 是平均晶粒大小。由位错引起线宽化的理论有

$$\rho^* = A(\Delta K^d)^2 \tag{9.11}$$

这里的 A 与线形的尾部形状有关，是位错外切半径 R_e 的函数。对于特定混乱位错分布，Wilkens 认为是线形尾部形状的函数，对于宽范围分布的位错，A=10。从式 (9.6) 和式 (9.9), 用 $\rho^* = \rho Q$，可得如下关系

$$\Delta K^d = (\pi b^2/2A)^{1/2}\rho^{1/2}(g\bar{C}^{1/2}) \tag{9.12}$$

对于 $\theta = \theta_B, g = K$, 把式 (9.10) 和式 (9.12) 代入式 (9.9) 得

$$\Delta K = 0.89/D + [\pi b^2/(2A)]^{1/2}\rho^{1/2}(g\bar{C}^{1/2}) \tag{9.13}$$

式 (9.13) 表明，对于 Williamson-Hall 线性作图，使用适当的尺度参数 $g\bar{C}^{1/2}$，而不是 g。但若用抛物线线形作图，适当的尺度参数为 $g^2\bar{C}$。这种尺度参数考虑到由位错引起的对比度。基于这样的理由，式 (9.13) 是改进的 Williamson-Hall 作图。

把 $\Delta K = 2\cos\theta_B \cdot \Delta\theta/\lambda$ 代入，并用 $2/\lambda$ 除两边得

$$\cos\theta_B \cdot \Delta\theta = 0.89\lambda/2D + (\pi b^2/2A)^{1/2}\rho^{1/2}(\sin\theta_B\bar{C}^{1/2}) \tag{9.14}$$

于是从 $\cos\theta_B \cdot \Delta\theta \sim \sin\theta_B\bar{C}^{1/2}$ 的截距和斜率可得到晶粒大小 D 和位错密度 ρ。

9.1.2　用 Fourier 方法测定位错密度

线形 Fourier 展开的余弦系数由两项组成，即

$$\ln|A(n)| = \ln|A^D(n)| + \ln|A^d(n)| \tag{9.15}$$

式中，上标 D 和 d 分别表示晶粒 "大小" 和 "显微畸变"。把式 (9.7) 和式 (9.8) 代入式 (9.15) 得

$$\ln|A(n)| = \ln|A^D(n)| - \rho n^2(\pi b^2/2)(g^2\bar{G})\ln(R_e/n) \tag{9.16}$$

$\ln|A(n)|$ 对 $g^2\bar{C}$ 作图，每个 n 都是直线，因此，其斜率 $M(n)$ 能给出

$$M(n) = \rho^2 n^2(\pi b^2/2)\ln(R_e/n) \tag{9.17}$$

$M(n)$ 对 $\ln(n)$ 作图，ρ 和 R_e 能用标准的线性回归获得。

9.1.3 球磨α-铁粉中的晶粒大小和位错密度测定

高纯铁粉原始的晶粒大小约 45μm，用硬钢球对其进行球磨，球磨时间分别为 24h、50h、1 周和 1 个月，为了避免氧化，真空密封。经球磨 1 个月的试样在氮气氛下加热至 575 ℃三次进行退火。未球磨和球磨一周的两种铁粉 X 射线衍射花样示于图 9.1 中，从图中可见，由于晶粒细化和位错的作用，线条明显宽化。图 9.2 为典型试样 200 和 220 高分辨双晶衍射谱。从图中可见，球磨 1 个月的样品的衍射线严重宽化。不同球磨时间样品的 $\cos\theta_{\mathrm{B}}(\Delta\theta)$ 值 (单位为 10^{-3}rad) 列入表 9.1(a) 中。表 9.1(b) 给出了不同布拉格反射的各向异性 C- 因子的平均值 $\bar{C}$、位错密度 ρ 和位错的外切半径 R_{e}(球磨 1 个月情况下，对不同布拉格峰的 Fourier 方法计算)。表 9.1(c) 给出了求得的平均晶粒大小 D、位错密度 ρ 以及用 $A=10$ 改进的 Williamsos-Hall 作图求得的近邻位错间平均距离 L_{C} 和用 $A=3.3$ 的 Fourier 方法求得的平均位错密度 ρ^{F}、近邻位错间平均间距 $L_{\mathrm{C}}^{\mathrm{F}}$。

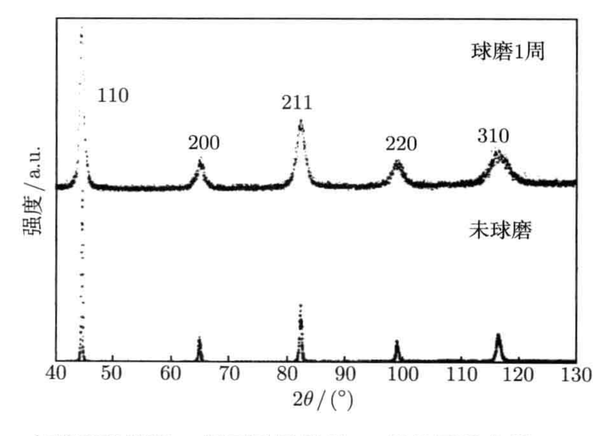


图 9.1 未球磨和球磨 1 周两种铁粉的 X 射线原始花样 ($\mathrm{CuK_{\alpha}}$ 辐射)

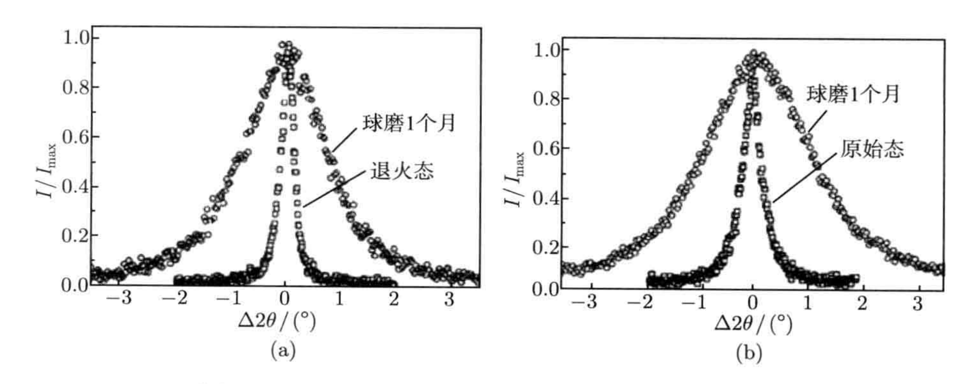


图 9.2 典型试样 200(a) 和 220(b) 高分辨双晶衍射谱

表 9.1(a) 不同球磨时间的 $\cos\theta_B(\Delta\theta)$ 值 (单位:10^{-3}rad)

hkl	始态	24h	50h	1 周	1 个月	退火
110	1.01	5.07	5.93	6.48	6.62	1.51
200	1.68	6.21	9.95	11.06	11.07	1.75
211	1.82	7.51	9.25	9.75	10.19	1.66
220	1.55	8.86	8.99	9.74	9.09	1.69

表 9.1(b) 不同布拉格反射的各向异性 C- 因子的平均值 $\bar{C}$、位错密度 ρ 和位错的外切半径 R_e(从球磨 1 个月情况下对不同布拉格峰的 Fourier 方法计算)

hkl	$\bar{C}$ 因子	$\rho/(\times10^{12}\text{cm}^{-2})$	R_e/nm
110	0.061	1.59	129
200	0.285	1.52	131
211	0.118	1.48	132
220	0.061		

表 9.1(c) 求得的平均晶粒大小 D、位错密度 ρ 以及用 $A=10$ 改进的 Williamsos-Hall 作图求得平均位错间距 L_C，用 $A=3.3$ 的 Fourier 方法求得的平均位错密度 ρ^F 和平均位错间距 L_C^F

球磨状态	平均晶粒大小 D/nm	平均位错密度$\rho/(\times10^{16}\text{m}^{-2})$	平均位错间距L_C/nm	平均位错密度$\rho^F/(\times10^{12}\text{cm}^{-2})$	平均位错间距L_C^F/nm
未球磨	$\geqslant 160$	0.27	19	0.08	35
24h	75±10				
50h	54±10				
1 周	19±2	5.4	4.3	1.65	7.8
1 个月	18±2	5.0	4.4	1.53	8.1
退火	59±2	0.015	81	0.005	141

由表 9.1(c) 的测定结果可知，虽然两种方法测量结果的变化趋势是类似的，晶粒大小随球磨时间增长而减小，位错密度随球磨时间增长而增加，近邻位错间的平均距离随球磨时间增长而减小，但具体数值则有数倍的差别。

9.2 测定多晶样品位错的王煜明方法

9.2.1 基本原理

基本方法是衍射线形的 Fourier 展开。为了计算 Fourier 转换系数，每个线形被分为 60 个间隔。事实上为了 Warren-Averbach 分析，我们仅需要物理宽化线形 6 个最大的系数 $A_n(n=0,1,2,3,4,5)$，而不用真实线形。在物理宽化线形 $f(x)$ 可

展开为

$$f(x) = \sum_n (A_n \cos 2\pi nx/60 + B_n \sin 2\pi nx/60) \tag{9.18}$$

其中，B_n 比 A_n 小得多，可以忽略，A_n 归一化到 $A_0 = 1$。应该指出的是 $A_n = A(L)$, $L = pn$。这里 L 是衍射矢量 g 的倒数，对于不同的德拜线存在不同的 p 值。

(1) 根据 Warren-Averbach 方法，假设

$$A_l(L) = A^C(L)A_l^S(L) \tag{9.19}$$

其中，l 是反射级。$A^C(L)$ 与 l 无关，表示微晶尺度宽化，而微应变宽化 $A_l^S(L)$ 与 l 有关。因此，$A^C(L)$ 和 $A_l^S(L)$ 从相同的点阵平面不同级的两个反射分别获得

$$4\ln A_1(L) - \ln A_2(L) = 3\ln A^P(L) \tag{9.20}$$

Warren-Averbach 方法最初给出

$$A^C(L) = 1 - L/D \tag{9.21}$$

式中，D 是 L 方向的尺度。已用实验证明，当 $L \to 0$ 时，$A^C(L)$ 与 L 之间的线性关系是不正确的，这称为“胡克”效应。这种效应是由于包括物理和实际因子各种原因引起的。王煜明等把式 (9.21) 变为

$$A^C(L) = a - L/D \quad (a > 1) \tag{9.22}$$

事实上我们知道，5 个 $A^C(L)$ 值满足这个关系，然而不应该考虑 $A^C(0) = 1$。D 可从 5 个 $A^C(L)$ 值用最小二乘方法推得。另外，他们建议应变宽化线形用高斯和柯西函数的卷积来表示，因此

$$A_l^S(L) = \exp[-(2\beta_\mathrm{C}L + \pi\beta_\mathrm{G}^2L^2)] \tag{9.23}$$

$$\ln A_l^S(L) = -(2\beta_\mathrm{C}L + \pi\beta_\mathrm{G}^2L^2) \tag{9.24}$$

式中，β_G 和 β_C 分别是高斯和柯西函数的积分宽度，β_G 和 β_C 可从 5 个 $\ln A_l^S(L)$ 值用最小二乘法计算，线形对应特征，$k = \beta_\mathrm{C}/(\sqrt{\pi}\beta_\mathrm{G})$ 是柯西对高斯分量的相对值。$2w/\beta$ 用 Langford 给出的表获得。其中，β 为线形应变宽化的积分宽度，$2w$ 是半高宽。

(2) 王煜明等给出多晶的一组标准曲线示于图 9.3 和图 9.4，是用 Wilkens 给出的单晶曲线和 Langford 给出的表作出的。$I^{(P)}(S_P)S_P^3$ 和 S_P 间的关系对应不同的 M^*，即不同位错分布，可由 Wilkens 的图给出。因为当假设 $\bar{\rho} = 100\mu\mathrm{m}^{-2}$，$S = S_P\sqrt{\bar{\rho}}$ 时，能够获得 $I(S)$ 对 S 的关系。由于位错效应，倒易阵点变成一个球。

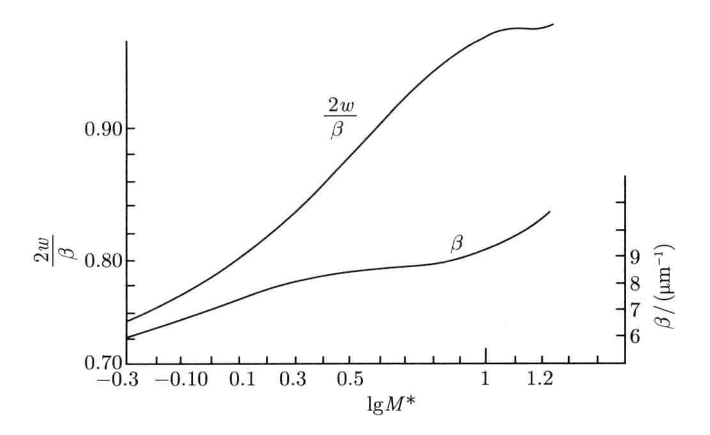


图 9.3　β(对 $\rho = 100\mu m^{-2}$) 和 $2w/\beta$ 曲线

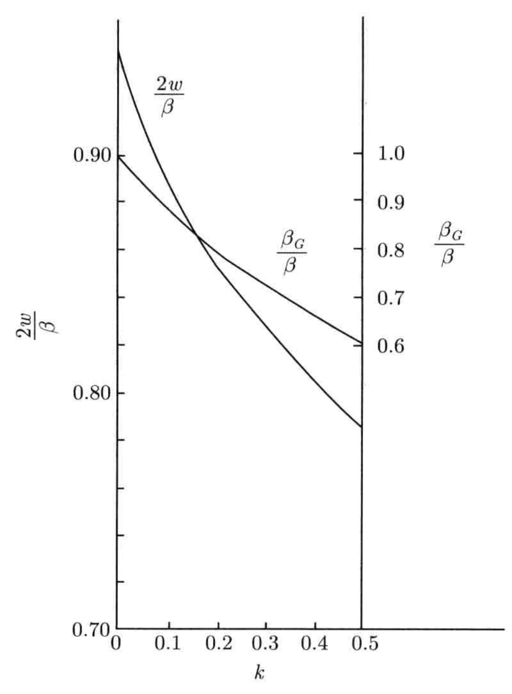


图 9.4　$2w/\beta$ 和 β_G/β 曲线 (k 被限制在 0～0.5，所考虑的数据 $\beta_C < \frac{\sqrt{\pi}}{2}\beta_G$)

为了简化，球内的衍射强度考虑是球对称的，在中心有最大值。在这样的条件下，$\int I(S)2\pi S_{xy}dS_{xy}$ 与 S_x之间的关系对应于德拜线的强度 $I_D(\theta)$ 和 θ 之间的关系，从这些关系，线形特征 $2w/\beta$ 容易测定。$\bar{\rho}$ 的变化对 $2w/\beta$ 没有响应，仅改变

$2w$ 和 β 的绝对值，所以可能实现从 M^* 分离 $\bar{\rho}$ 效应。从 β_C、β_G 和 $2w/\beta$ 的实验值，图 9.3 和图 9.4 所示的标准曲线可用来推演 M^*，而 ρ^* 可从 β 的绝对值获得。这里的 M^* 和 ρ^* 分别称为表观位错分布参数和表观位错密度。$\bar{M}$ 和 $\bar{\rho}$ 分别称为平均位错分布参数和平均位错密度。

(3) $\bar{M}$ 和 $\bar{\rho}$ 能从 M^* 和 ρ^*、衍射矢量、Burgers 矢量以及位错线的方向间的相对取向推演 (Wilkens,1970)。为了定义胞内的位错排列，$\bar{R}_e = \bar{M}/\sqrt{\bar{\rho}}$ 是应变场范围的特征。弹性储存能可假设为

$$E = AVGb^2\bar{\rho}\ln(\bar{R}_e/r_0) \tag{9.25}$$

式中，V 为晶体体积，G 为切变模量，b 为 Burgers 矢量的长度，r_0 为位错核心半径，A 为位错类型因子。

9.2.2 实例的试样和实验

(1) 商业纯 Al 板，1mm×10mm×60mm, 已经退火，给予纵向 10%拉伸形变。把在 673K 温度下退火的小尺度板看成标准样品，即给出德拜线形的仪器宽化。在 X 射线测量之后，形变样品在 423K 退火，以给出具有作同样 X 射线测量的回复样品。

(2) 在衍射仪上用 CuK 和 Ni 滤片测量了形变的、回复的和标准样品的 111，222，200 及 400 德拜线形。

(3) 形变和回复样品的物理宽化用 Stokes 的 Fourier 解卷积给出，取标准退火样品的测量线形作为仪器宽化线形。

9.2.3 实例的结果和讨论

(1) 测量和分析结果见表 9.2。应该注意的是，111-222 德拜线对回复状态一般不同于形变态，而 200 和 400 的应变宽化，对于回复状态，柯西分量大于形变状态的柯西分量。此外，在所有情况下，明显存在 “胡克” 效应，这可能说明，胞的边界不是薄的，简单的小角度边界正如理论所考虑。

表 9.2 形变和回复状态的参数值

衍射	状态	D/μm	$\beta_G/(\text{mm}^{-1})$	$\beta_C/(\text{mm}^{-1})$	$\beta/(\text{mm}^{-1})$	k	M^*	$\rho^*/(\mu\text{m}^{-2})$
111	形变	0.11	9.5	1.4	11	0.084	6.2	150
	回复	>0.50	≈ 0	≈ 0	≈ 0			
222	形变	0.11	20	5.7	23	0.1	4.5	720
	回复	>0.50	≈ 0	≈ 0	≈ 0			
200	形变	0.10	12	1.1	13	0.049	7.5	220
	回复	0.15	8.7	1.8	9.9	0.12	5.4	120
400	形变	0.10	25	4.2	28	0.097	5.9	1100
	回复	0.15	17	7.3	22	0.24	3.6	260

(2) 在晶粒对衍射的取向贡献中，载货方向的分析给出如下两种可能性 ($g=$ 衍射矢量，$b=$Burgers 矢量, $l=$ 位错线的方向矢量)。

①位错线仅存在容易滑移系。当 $g=[1\bar{1}1]$ 或 $[2\bar{2}2]$ 时，对应晶粒中的平面 $(1\bar{1}1)$ 平行于样品表面，在容易滑移系 $(11\bar{1})[011]$ 形变时，形成刃型位错 $b=\dfrac{1}{2}[011]$, $l=[21\bar{1}]$ 和螺型位错 $b=\dfrac{1}{2}[001]$, $l=[011]$。当 $g=$[200] 或 [400], 平面 (200) 平行于样品表面。在对应晶粒的对称容易滑移系中 $\left\{\begin{array}{l}(111)[1\bar{1}0]\\(\bar{1}11)[110]\end{array}\right.$ 形变时，将形成

刃型位错 $\left\{\begin{array}{l}b=\dfrac{1}{2}[1\bar{1}0],\ l=[\bar{1}\bar{1}2]\\ b=\dfrac{1}{2}[110],\ l=[1\bar{1}2]\end{array}\right.$ 和螺型位错 $\left\{\begin{array}{l}b=\dfrac{1}{2}[1\bar{1}0],\ l=[1\bar{1}0]\\ b=\dfrac{1}{2}[110],\ l=[110]\end{array}\right.$

下面结果是合理的，这是用 Wilkens 在 1970 年的两个方程做出的。

$g=[1\bar{1}1]$ 或 $[2\bar{2}2]$，一组螺位错，β=0，对衍射线形无影响；

$g=[1\bar{1}1]$ 或 $[2\bar{2}2]$，一组刃型位错，$\beta\approx 0$，对衍射线形很小的影响；

$g=[200]$，两组螺型位错，$\bar{M}=0.816M^*,\bar{\rho}=0.67\rho^*$；

$g=[200]$，两组刃型位错，$\bar{M}=1.03M^*,\bar{\rho}=0.63\rho^*$；

$g=[400]$，两组螺型位错，$\bar{M}=0.816M^*,\bar{\rho}=0.17\rho^*$；

$g=[400]$，两组刃型位错，$\bar{M}=1.03M^*,\bar{\rho}=0.16\rho^*$。

在 $g=[111]$ 或 $[222]$, $[\bar{1}11]$ 或 $[\bar{2}22]$ 等情况下，结果与 $[1\bar{1}1]$ 或 $[2\bar{2}2]$ 相同，这表明在容易滑移系统内的位错对 (111), (222) 衍射线形无影响或影响很小。然而，$g=[020]$ 或 [040], [002] 或 [004] 等的情况，结果与 $g=[200]$ 或 [400] 相同，在容易滑移系的位错对 (200), (400) 衍射线形有影响。在每种情况下，都存在 $\bar{M}/M^*$ 和 $\bar{\rho}/\rho^*$ 值。

② 位错以相等的概率存在于所有的滑移面上。

$g=[111],b=\dfrac{1}{2}[110]$，螺型位错，$\bar{M}=1.16M^*,\bar{\rho}=2\rho^*$；

$g=[111],b=\dfrac{1}{2}[110]$，刃型位错，$\bar{M}=1.16M^*,\bar{\rho}=1.2\rho^*$；

$g=[222],b=\dfrac{1}{2}[110]$，螺型位错，$\bar{M}=1.16M^*,\bar{\rho}=0.5\rho^*$；

$g=[222],b=\dfrac{1}{2}[110]$，刃型位错，$\bar{M}=M^*,\bar{\rho}=0.31\rho^*$；

$g=[200],b=\dfrac{1}{2}[110]$，螺型位错，$\bar{M}=M^*,\bar{\rho}=\rho^*$；

$g=[200],b=\dfrac{1}{2}[110]$，刃型位错，$\bar{M}=1.22M^*,\bar{\rho}=0.94\rho^*$；

$g=[400],b=\dfrac{1}{2}[110]$, 螺型位错，$\bar{M}=M^*,\bar{\rho}=0.25\rho^*$；

$g = [400], b = \dfrac{1}{2}[110]$, 刃型位错，$\bar{M} = 0.815M^*, \bar{\rho} = 0.23\rho^*$。

(3) 可根据上述结果提取胞内的位错密度和分布，结论如下。

① 形变样品的 111-222 和 200-400 两德拜线对有明显的应变宽化，因此，位错不仅存在于易滑移系，也存在所有可能的滑移系。它们的 $\bar{M}$ 和 $\bar{R}_e$ 列于表 9.3(a) 中。对于全刃型位错和全螺型位错的最后情况，$\bar{R}_e$ 和 $\bar{\rho}$ 存在小的差别，很明显位错类型不能用这种方法详细测定，应该与 TEM 或其他技术相结合，为确定它们的类型研究单个位错，以推算 $\bar{R}_e$ 和 $\bar{\rho}$ 的正确值。

表 9.3(a) 形变样品的结果

g	位错类型	$\bar{M}$	$\bar{R}_e/\mu m$	$\bar{\rho}/(\times 10^{14} m^{-2})$
⟨111⟩	螺型位错	7.4	0.44	2.9
	刃型位错	7.4	0.55	1.8
⟨222⟩	螺型位错	5.4	0.29	3.6
	刃型位错	4.5	0.30	2.2
⟨200⟩	螺型位错	7.5	0.51	2.2
	刃型位错	9.0	0.62	2.1
⟨400⟩	螺型位错	5.9	0.37	2.6
	刃型位错	4.8	0.30	250
平均		6.5	0.42	250

作为粗糙的近似，表 9.3 中数据的简单平均值可用来推算储存能 E 的近似值，其对 $\bar{M}$ 和 $\bar{R}_e$ 是不灵敏的，他们的差别 (表 9.3) 较 $\bar{\rho}$ 大。

② 回复样品的 111-222 线对存在很小的物理宽化，而 200-400 线对明显宽化。这清楚表明，在回复的样品中，位错仅存在于易滑移系，即在其他滑移系形变时位错形成是不稳定的，所以样品在 423K 退火时，位错运动到各种陷阱中。在易滑移系中残留的位错具有的 $\bar{\rho}$、$\bar{R}_e$ 和 $\bar{M}$ 值列于表 9.3(b) 中。如前面指出的那样，对于最终情况，列表的值彼此相差不大，为了获得 E，可作简单的平均。

表 9.3(b) 回复样品的结果

g	位错类型	$\bar{M}$	$\bar{R}_e/\mu m$	$\bar{\rho}/(\times 10^{13}\ m^{-2})$
200	螺型位错	4.4	0.49	8.0
	刃型位错	5.6	0.64	7.6
400	螺型位错	2.9	0.44	4.4
	刃型位错	3.7	0.58	4.1
平均		4.2	0.54	6.0

通过表 9.3(a) 与表 9.3(b) 的比较可清楚知道，胞内的位错不改变回复时它们的参数 $\bar{R}_e$，而总的位错密度呈几倍的变化。这意味着，回复后易滑移位错仍保持它们以前的排列，因为 $\bar{R}_e$ 仅表征相同滑移系的位错排列。另外，$\bar{\rho}$ 是所有滑移系

位错总密度，回火使位错密度降低一个量级，所以，它的降低必须标志在回复期间，位错在其他滑移系更不稳定。

这种多晶 X 射线线形分析方法已被广泛用，并被用来预测材料的力学性能。

9.3　位错宽化的确定

衍射线 $f(s)$ 的形状和宽度表征材料试样的微观状态。存在三种宽化机制，即堆垛层错/孪生 (ft)、微晶尺度 (size) 和位错 (disl) 的贡献，它们一般被卷积在一起

$$f(s, d_{hkl}^*) = \int f^{\mathrm{ft}}(s, -s', d_{hkl}^*) \int f^{\mathrm{size}}(s - s'') f^{\mathrm{disl}}(s'', d_{hkl}^*) \mathrm{d}s'' \mathrm{d}s' \tag{9.26}$$

衍射线形 $f(s)$ 的积分宽度为

$$\beta(d_{hkl}^*) = \frac{1}{f_{\max}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(s, d_{hkl}^*) \mathrm{d}s \tag{9.27}$$

式中，$f_{\max}$ 是给定 hkl 线形 $f(s, d_{hkl}^*)$ 的最大强度。Fourier 系数表示线形 $f(s)$ 的 Fourier 变换。

类似地，在 Fourier 空间，式 (9.26) 中的卷积可表示为

$$A(t, d_{hkl}^*) = A^{\mathrm{size}}(t) \cdot A^{\mathrm{disl}}(t, d_{hkl}^*) \cdot A^{\mathrm{ft}}(t, d_{hkl}^*) \tag{9.28}$$

由位错引起的积分宽度能表示为

$$\beta(d_{hkl}^*) = Kbd_{hkl}^* \sqrt{C_{hkl}\rho} \tag{9.29a}$$

与式 (9.12) 中 $\Delta K^d = (\pi b^2/2A)^{1/2} \rho^{1/2} (g\bar{C}^{1/2})$ 相比较，这里的 $K = (\pi/2A)^{1/2}$，$g = d_{hkl}^*$。$\bar{C}_{hkl}$ 是位错的比对因子 (contrast factor), $b = |b|$ 是 Burgers 矢量，ρ 为总的位错密度。

$$\begin{aligned} \beta_{hkl} &= (\pi/2A)^{1/2} b d_{hkl} \sqrt{\bar{C}_{hkl}} \sqrt{\bar{\rho}} \\ \bar{\rho} &= \frac{\beta_{hkl}^2}{(\pi/2A) b^2 d_{hkl}^2 \bar{C}_{hkl}} \end{aligned} \tag{9.29b}$$

我们注意到，式 (9.26) 中的比例项存在不同的定义。位错的 Fourier 系数 $A^{\mathrm{disl}}(t, d_{hkl}^*)$，对于单滑移系能表示为

$$A^{\mathrm{disl}}(t, d_{hkl}^*) = \exp\left[-\frac{\pi}{2} \cdot d_{hkl}^{*2} \cdot b^2 \cdot C_{hkl} \cdot \rho_j \cdot t^2 \cdot f^*(\eta)\right] \tag{9.30}$$

式中，t 为平行于衍射矢量 g 的 Fourier 长度；ρ_j 为第 j 种位错的密度。这样，总的位错密度 ρ 被定义为

$$\rho = \sum_{j=1}^{N} \rho_j \tag{9.31}$$

式 (9.30) 中的 $f^*(\eta)$ 项赋予 Fourier 系数能对所有 t 进行计算。关于 $f^*(\eta)$ 函数所有讨论和推导都由 Wilikens 给出，η 也由 Wilikens 定义。由式 (9.26) 和式 (9.27) 可以看出，确定 ρ 项中位错宽化的主要项是位错的比对因子 C_{hkl}。该项描述位错的可见性，它与位移场 u、位错的滑移坐标系以及衍射矢量 g 有关。对于 C_{hkl} 的估算需要了解位移场 u、位错类型和在它们给定点阵中的滑移系统。下面考察这些项中的每一项，并显示如何进行计算的例子。

9.4 位错的比对因子 C_{hkl}

9.4.1 位错的比对因子 C_{hkl} 的计算

在各向同性材料中，对于螺型位错和刃型位错比对因子 C_{hkl} 能以分析方法测定，并能表示为 Miller 指数 hkl、泊松比 ν(对于刃型位错)。在这种情况下，刃型位错和螺型位错的标准解已被 Hirth 和 Lothe(1982) 所应用。然而，对于弹性各向异性材料，比对因子必须作数值计算。这种估算可分为两个分量：几何学分量，$G \equiv [G_{HK}]$，其定义为该位错的滑移系中 $\boldsymbol{g}$ 的取向；弹性分量，$E \equiv [E_{HK}]$, 其定义为由位错引起的畸变。考虑这两个分量，对于单个滑移系，比对因子定义为

$$C_{hkl} = \sum_{K,L=1}^{6} G_{KL} E_{KL} \tag{9.32}$$

Burgers 矢量按螺位错 (式 (9.38)) 和刃位错 (式 (9.39)) 定义。在这个结果中，单个滑移系由 $\boldsymbol{e}_1$、$\boldsymbol{e}_2$ 和 $\boldsymbol{e}_3$ 三个单位矢量定义，它们的取向与 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$、位错的线方向 $\boldsymbol{l}$ 和滑移面的法线有关。图 9.5 示意说明单滑移系。

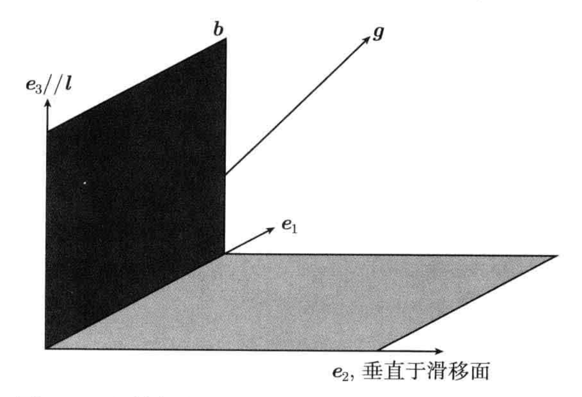


图 9.5　由单位矢量 $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2$ 和 $\boldsymbol{e}_3$ 定义的一个滑移系

散射矢量的取向为 $\boldsymbol{g}, \boldsymbol{e}_3$ 平行于位错线 $\boldsymbol{l}$，矢量 $\boldsymbol{e}_2$ 是垂直于滑移面的单位矢量，Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 定义在由 $\boldsymbol{e}_2$ 和 $\boldsymbol{e}_1$ 形成的平面内

重要的定量资料用式 (9.32) 所表示的比对因子获得。例如，我们考虑含有纯螺位错给定的立方点阵的弹性各向同性材料，几何学分量占统治地位，弹性分量将等于 1，这样有 $E_{33} = E_{66}=1$。相反，对于同样的点阵和同样材料的各向异性的，几何学分量保持不变，而弹性分量导致各向异性，继而比对因子也各向异性。把这个转化成积分宽度和线形的 Fourier 系数弹性各向异性，引起这些量随 d^*_{hkl} 增加而混乱；而对各向同性的情况，积分宽度和 Fourier 系数将遍及相同的 d^*_{hkl} 范围对称的变化。

在考虑单滑移系的晶体点阵的情况下，如 FCC 材料，比对因子能对所有滑移系求平均。

$$\begin{aligned}\langle C_{hkl}\rangle &= \frac{1}{N}\sum_{K,L=1}^{6}\sum_{i=1}^{N} G^i_{KL}E_{KL} \\ &= \sum_{K,L=1}^{6}\langle G_{KL}\rangle E_{KL}\end{aligned} \tag{9.33}$$

式中，G^i_{KL} 是第 i 个滑移系的几何学分量，也是 N 个滑移系的平均。式 (9.16) 的后半部也表示为 hkl 的函数，它是一个线性方程

$$\langle C_{hkl}\rangle = A + B\varGamma(h,k,l) \tag{9.34}$$

式中，$\varGamma(h,k,l) = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$。式 (9.34) 中，$A$ 和 B 是常数，并与比对因子的弹性分量和几何学分量有关。在 $\varGamma(h,0,0) = 0$ 的情况下，$\langle C_{h,0,0}\rangle = A$。

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \tag{9.35}$$

例如，在 FCC 点阵的滑移系的数目是 12(4 个滑移面 × 每个面上 3 个方向)。图 9.6 给出了嵌入立方点阵中的四面体。四面体的每个面表示位错的滑移面，而它的棱表示可能的滑移方向。式 (9.33) 也定义了遍及所选择对应于特殊滑移系的数目，如 $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 滑移面，这里存在 $[\bar{1}10], [0\bar{1}1]$ 和 $[10\bar{1}]$ 滑移方向，该滑移面已绘于图 9.6 中。式 (9.33) 中，对于特殊的位错类型，对所有 N 个滑移系弹性分量 E 是不变的。

对于比对因子，最一般的情况包括具有多重滑移系的点阵，如体心立方 (BCC)* 或六方密堆 (HCP) 点阵, 在这种情况下，比对因子值是位错密度对每个滑移系的权重

$$\langle C_{hkl}\rangle = \sum_{j=1}^{M}\sum_{L=1}^{6}\frac{\rho_j}{\rho}\langle G_{KL}\rangle^j E^j_{KL} \tag{9.36}$$

式中，ρ_j 为第 j 个滑移系的位错密度，ρ 为总的位错密度，$\langle G_{KL}\rangle^j$ 和 E^j_{KL} 分别为第 j 个滑移系的平均几何分量和弹性分量。图 9.7 给出了 BCC 点阵多重滑移系的

示意图。图 9.7(a) 和图 9.7(b) 分别给出 $\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$ 和 $\{321\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系。图 9.7(c) 给出 $\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系，这里总共有 12 个滑移系 (6 个面 × 每个面 2 个方向)。

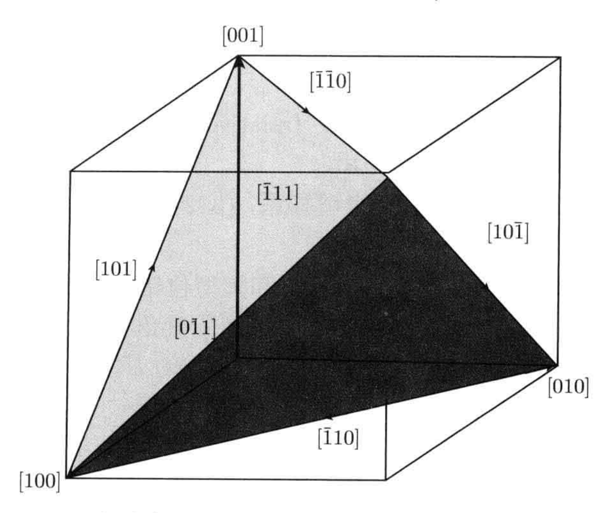


图 9.6 FCC 点阵中的$\{1\bar{1}1\}\langle110\rangle$ 滑移系嵌入立方点阵中的四面体

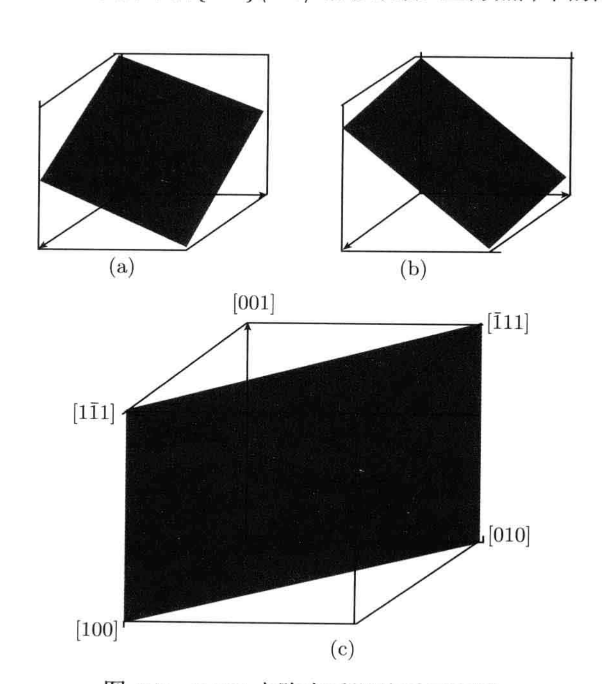


图 9.7 BCC 点阵多重滑移系示意图

(a)$\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系；(b)$\{321\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系；(c) $\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系。这些都是 BCC 点阵常观察到的滑移系

比对因子的上述讨论是假定位错或是纯刃型或纯螺型，不考虑混合型位错。这种情况一般用刃型位错的比对因子和螺位错比对因子的权重和来处理，并给予

$$C_{hkl} = \xi C_{hkl}^{\text{edge}} + (1-\xi) C_{hkl}^{\text{scew}} \tag{9.37}$$

式中，$\xi \in [0,1]$，定义为位错的“相对总数”(relative population)。这种处理假定螺型位错和刃型位错是独立的，无交互作用。

对于 BCC，$\{211\}\langle\bar{1}11\rangle$ 存在 12 个滑移系，$\{312\}\langle\bar{1}11\rangle$ 有 24 个滑移系。这里仅考虑 $\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系。

对于有混合位错的情况，存在刃型位错和螺型位错成分交互作用的比对因子，一般来说，这与 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 和位错线 $\boldsymbol{l}$ 之间的夹角有关。式 (9.32) 中 C_{hkl} 的公式能扩展到混合位错，因为它与 Buegers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 的刃型位错成分和螺型位错成分有关，必须引进测定 $\boldsymbol{E}$ 的成分。

式 (9.32)~ 式 (9.37) 中给出的比对因子的结果覆盖全部可能的范围。这里的计算概括了 FCC 点阵 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面和它的 3 个滑移方向的平均比对因子；计算也表述了 BCC 点阵中 (110) 滑移面和它的 2 个滑移方向。这些计算将与对应情况中全部滑移系的平均比对因子相比较。

(1) 几何分量 $[G_{KL}]$。

几何分量描述衍射矢量 $\boldsymbol{g}$ 相对于 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$、位错的滑移面和位错线的方向 $\boldsymbol{l}$ 的取向, 也就是说，衍射矢量转换到基本矢量 $\{\boldsymbol{e}_i, i=1,2,3\}$ 定义的滑移坐标系，位错的类型定义坐标系的特殊轴。在所描述的计算中，假定位错是纯刃型和纯螺型。

对于螺型位错滑移坐标系可写为

$$\boldsymbol{e}_1 = \boldsymbol{e}_2 \times \boldsymbol{e}_3,, \quad \boldsymbol{e}_2 \perp \text{滑移面}, \quad \boldsymbol{e}_3 // \boldsymbol{l} // \boldsymbol{b} \tag{9.38}$$

对于刃型位错

$$\boldsymbol{e}_1 // \boldsymbol{b}, \quad \boldsymbol{e}_2 \perp \text{滑移面}, \quad \boldsymbol{e}_3 = \boldsymbol{e}_1 \times \boldsymbol{e}_2, \quad \boldsymbol{e}_3 // \boldsymbol{l} \tag{9.39}$$

比对因子的几何分量 $[G_{KL}]$ 被定义为衍射矢量 $\boldsymbol{g}$ 相对于在滑移系中定义轴的方向余弦。为了测定单个滑移系的 G_{KL}，我们必须计算四排张量 $\hat{G}_{ijkl}$

$$\hat{G}_{ijkl} = \gamma_i \gamma_j \gamma_k \gamma_l \quad (i,k=1,2,3 \text{和} j,l=1,2) \tag{9.40}$$

其中，张量 γ 都是方向余弦。四排张量能表示为 $[6\times6]$ 矩阵 G_{KL}, 也就是 $G_{ijkl} \to G_{KL}$。用下面算法：对 $j=i, K=11$; 对 $j=2, K=i+3$; 对 $l=1, L=k$; 对 l=2, $L=k+3$。基本上，散射矢量 $\boldsymbol{g}$ 就转换到用式 (9.38) 定义的螺位错的滑移坐标

系，用式 (9.39) 定义的刃型位错的坐标滑移系。几何分量能表示为对称的 [6×6] 矩阵，$\boldsymbol{G} = [G_{KL}]$。

(2) 弹性分量 $[E_{KL}]$。

比对因子的弹性项 $[E_{KL}]$ 也需要四排张量明确的计算位错位移场，$\boldsymbol{u} = [u_i(x_1, x_2); i = 1, 2, 3]$。假定 $u_i(x_1, x_2)$ 已知，我们能定义由位错引起的弹性畸变为

$$D_{ij}(x_1, x_2) = \frac{2\pi\, r}{b}\partial_j u_i(x_1, x_2) \quad (i = 1, 2, 3 \ \text{和} j = 1, 2) \tag{9.41}$$

把 (x_1, x_2) 转换到极坐标 (r, φ)，$r^2 = x_1^2 + x_2^2$,$x_1 = r\ \cos\varphi$ 和 $x_2 = r\ \sin\varphi$。这种转换导致 $D_{i\,j}(x_1, x_2) \to \hat{D}_{i\,j(\varphi)}$，也就是 $\hat{D}_{ij}$ 独立地变成 φ 的函数。用 $\hat{D}_{ij}(\varphi)$ 这个结果，比对因子的四排弹性分量由式 (9.42) 给出

$$\hat{E}_{ijkl} = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \hat{D}_{ij}(\varphi)\hat{D}_{kl}(\varphi)\mathrm{d}\varphi \tag{9.42}$$

其中，积分能在各向异性情况下作数值计算。利用式 (9.42)，我们能把 $\hat{E}_{ijkl}$ 转换到 $\boldsymbol{E}$(一个对称 [6×6] 矩阵)。式 (9.42) 基本表达畸变的平均。

9.4.2 测定位错的位移场

1. 各向异性材料中的位错

这里我们讨论给定位错类型的位移场的数值计算，而且无位错类型、取向及材料弹性性质的限制。弹性各向异性材料中的位错分析提出了定性和定量不同的两种结果, 并与弹性各向同性材料作比较。在该分析中，假定位错在弹性各向异性连续体中是直的和无限的。定义位错的笛卡儿坐标系 $\{x_1, x_2, x_3\}$, x_3 轴平行于位错线 $\boldsymbol{l}$, 这表明位错的滑移矢量 $\boldsymbol{u}$ 只与 x_1 和 x_2 有关。不考虑位错核心，位移矢量用复杂的势函数 $f_\alpha(z_\alpha)$ 表示

$$\begin{aligned} u_k(x_1, x_2) &= 2R_e \sum_{\alpha=1}^{3} A_{k\alpha} f_\alpha(z_\alpha) \\ &= \frac{1}{\pi} I_m \sum_{\alpha=1}^{3} A_{k\alpha} D_\alpha \cdot \ln z_\alpha \quad (k = 1, 2, 3) \\ f_\alpha(z_\alpha) &= \frac{D_\alpha}{2\pi\iota} \ln z_\alpha \\ z_\alpha &= x_1 + p_\alpha x_2 \end{aligned} \tag{9.43}$$

式中，p_α, A, L 和 D 是与材料的弹性常数有关的量，一般情况下是复杂的。

2. 弹性各向异性 FCC 材料中的位错

特征根 P_α 合并到滑移系的对称性，它们是解六项多项式。由于应变能一定是正的事实，这些根总是复杂的。在 FCC 材料中主要的滑移系是 $\{1\bar{1}1\}\langle 110\rangle$。

对于螺位错，位错线方向和 Buegers 矢量都平行于 $\langle 110\rangle$，取 $\boldsymbol{e}_2$ 垂直于滑移面，$\boldsymbol{e}_1$ 轴固定为 $\langle\bar{1}12\rangle$, 则 $\boldsymbol{e}_3//\boldsymbol{b}//\boldsymbol{l}, \langle 110\rangle$ 有二次旋转对称，而 $\boldsymbol{e}_2//\langle 1\bar{1}1\rangle$ 为三次对称轴。

对于螺型位错，用这些基本矢量，弹性常数能从晶体学轴转换到滑移坐标系，转换弹性常数的矩阵的一般结构由式 (9.44) 给出

$$
\boldsymbol{C}' = \begin{pmatrix} c'_{11} & c'_{12} & c'_{13} & c'_{14} & 0 & c'_{16} \\ & c'_{22} & c'_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c'_{11} & -c'_{13} & 0 & c'_{16} \\ & & & c'_{13} & -c'_{16} & 0 \\ & & & & \frac{1}{2}(c'_{11}-c'_{13}) & c'_{14} \\ & & & & & c'_{44} \end{pmatrix} \tag{9.44}
$$

位错线 $\boldsymbol{l}$ 平行于二次对称轴。

对于纯螺型位错具有 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}=[0,0,b]$, 位移矢量具有的成分

$$
\boldsymbol{u} = \left[0,0,\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}A_{33}D_3 lnz_3\right] = \left[0,0,\frac{-b}{2\pi}\arctan\left(\frac{c_3x_2}{x_1+a_3x_2}\right)\right] \tag{9.45}
$$

式中，$a_3=\mathrm{Re}\{p_3\}$，$c_3=\mathrm{Im}\{p_3\}$，$z_3=x_1+p_3x_2$ 和 $\ln z_3=\ln r_3+\iota\theta_3$，$\iota=P_\alpha$。这样 $r_3=\sqrt{(x_1+a_3x_2)^2+(c_3x_3)^2}$ 和 $\tan\theta_3=c_3x_3/(x_1+a_3x_2)$ 对于螺型位错的一般位移是 $[0,0,(-b/2\pi\arctan(x_2/x_1)]$。

然而，在各向异性和各向同性的 FCC 材料中螺型位错的结果是相似的。在式 (9.31) 中，弹性各向异性可用与 x_1 有关的下坐标的“延伸”(stretching) 表示，而在各向同性的结果不能延伸。

对于真实的 FCC 材料中的刃型位错 $\boldsymbol{e}_3$ 能用式 (9.39) 测定，导致 $\boldsymbol{l}//\boldsymbol{e}_3//\langle\bar{1}12\rangle$；$\boldsymbol{e}_2$ 垂直有三次对称的 $\{1\bar{1}1\}$, 而 $\boldsymbol{e}_1//\boldsymbol{b}//$ 具有两次对称的 $\langle 110\rangle$。这些基本矢量能用于在刃型位错的滑移系中转换弹性常数，并具有如式 (9.44) 所示的同样的结构，但在该坐标系的弹性常数矩阵用式 (9.44) 形式的全 $[9\times 9]$ 矩阵，并绕 $\boldsymbol{e}_2$ 轴顺时针方向旋转 $\pi/2$。位错线 l 将垂直七次对称轴。

3. 弹性各向异性 BCC 材料中的位错

如图 9.7 所示那样，BCC 点阵能形成几个滑移系，观测到的最一般的滑移系是$\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$, 其他滑移系也能观测到，如$\{110\}\langle 112\rangle$，但这里不考虑。对于$\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$滑移系总共存在 12 个滑移系 (6 个滑移面 $\times 2$ 个滑移方向)。

一般而言，对于 BCC 材料中的位错位移场的计算包括与 FCC 情况相同的步骤，FCC 和 BCC 之间的主要差别包括滑移系的定义和特征根的顺序。

对于$\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 滑移系中的螺型位错，位错线矢量 $\boldsymbol{l}$ 由 $\langle\bar{1}11\rangle$ 给出，并将平行于 $\boldsymbol{e}_3$，而 $\boldsymbol{e}_2//\langle110\rangle, \boldsymbol{e}_1//\langle\bar{1}1\bar{2}\rangle, \boldsymbol{e}_3$ 轴有一个三重系转换的 $[6\times6]$ 弹性常数有如下结构

$$\boldsymbol{C}^{螺} = \begin{pmatrix} c'_{11} & c'_{12} & c'_{13} & c'_{14} & c'_{15} & 0 \\ & c'_{11} & c'_{13} & -c'_{14} & -c'_{15} & 0 \\ & & c'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c'_{14} & 0 & -c'_{15} \\ & & & & c'_{44} & c'_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(c'_{11}-c'_{12}) \end{pmatrix} \tag{9.46}$$

对于 BCC 材料中的刃型位错，Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}//\langle\bar{1}11\rangle$, 设置 $\boldsymbol{e}_1$ 的方向；位错线的矢量 $\boldsymbol{l}$ 有方向 $\boldsymbol{e}_3//\langle1\bar{1}2\rangle$。在这个坐标系中，$\boldsymbol{e}_1$ 轴有三次对称性；转换的弹性常数表达式为

$$\boldsymbol{C}^{刃} = \begin{pmatrix} c'_{11} & c'_{12} & c'_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & c'_{22} & c'_{13} & 0 & c'_{25} & c'_{26} \\ & & c'_{22} & 0 & -c'_{25} & -c'_{26} \\ & & & \frac{1}{2}(c'_{22}-c'_{23}) & -c'_{26} & c'_{25} \\ & & & & c'_{55} & 0 \\ & & & & & c'_{55} \end{pmatrix} \tag{9.47}$$

在这个系统中刃型位错的滑移方向被限制为 $\boldsymbol{b}=[b,0,0]$。

9.5 比对因子 C_{hkl} 的计算

本节用 FCC 和 BCC 材料单滑移系中计算比对因子的例子来说明 9.4 节已描述的理论讨论。这种计算能够推广和对每种点阵的所有滑移系求平均。

9.5.1 FCC 材料的 C_{hkl} 值

这个例子集中于金 (Au) 的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面 $[\bar{1}10]$ 滑移方向位错比对因子的评估上。对 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面，$[0\bar{1}1]$ 和 $[10\bar{1}]$ 滑移方向的比对因子的评估允许用同样的方法，不过这些计算能进一步推广到 FCC 点阵的所有 12 个滑移系。对于 Au 所用的弹性常数 c_{11}=192.9GPa, c_{12}=163.9GPa, c_{44}=41.5GPa，见表 9.4。

1. Au 的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[\bar{1}10]$ 滑移系中螺型位错 C_{hkl} 值

$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[\bar{1}10]$ 滑移系中的螺型位错必需的基本矢量是 $\{\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_3\}$，由式 (9.38)、图 9.5 和图 9.6，基本矢量为：$\boldsymbol{e}_1=\dfrac{1}{\sqrt{6}}[1,1,-2]$，$\boldsymbol{e}_2=\dfrac{1}{\sqrt{3}}[-1,-1,-1]$ 和 $\boldsymbol{e}_3=$

表 9.4 各向异性 Au, Ag, Pt $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面三个不同滑移方向螺型位错的比对因子 C_{hkl}

材料	衍射矢量 hkl	滑移方向			C_{hkl}^{screw}	$\langle C_{hkl}^{\text{screw}} \rangle$
		$[\bar{1}10]$	$[0\bar{1}1]$	$[10\bar{1}]$		
Au	111	0	0	0	0	0.0058
$A = 2.850$	$11\bar{1}$	0	0.1316	0.1316	0.0877	
ν=0.412	200	0.4222	0	0.4222	0.2815	0.2815
c_{11}=192.9GPa	002	0	0.4222	0.4222	0.2815	
	220	0	0.1796	0.1796	0.1197	0.1197
c_{12} = 163.8GPa	220	0	0.1796	0.1796	0.1197	
	311	0.2331	0	0.2331	0.1554	0.1799
	311	0.2331	0.0881	0.2625	0.1946	
c_{44} = 41.5GPa	331	0	0.1044	0.1044	0.0096	0.1040
	420	0.1520	0.0643	0.3176	0.1779	0.1779
Ag	111	0	0	0	0	0.0654
$A = 2.882$	$11\bar{1}$	0	0.1300	0.1309	0.08762	
ν=0.354	200	0.4244	0	0.4244	0.2830	0.2830
c_{11}=122.2GPa	002	0	0.4244	0.4244	0.2830	
	220	0	0.1797	0.1797	0.1198	0.1198
c_{12} = 90.7GPa	220	0	0.1797	0.1797	0.1198	
	311	0.2342	0	0.2342	0.1562	0.1805
c_{44} = 45.4GPa	311	0.2342	0.0876	0.2634	0.1951	
	331	0	0.1046	0.1046	0.0697	0.1040
	420	0.1528	0.0641	0.3188	0.1786	0.1786
Pt	111	0	0	0	0	0.0880
A =1.593	$11\bar{1}$	0	0.1760	0.1760	0	
ν=0.393	200	0.3156	0	0.3156	0.2104	0.2104
	002	0	0.3156	0.3156	0.2105	
c_{11}=347.0GPa	220	0	0.1779	0.1779	0.1186	0.1186
	220	0	0.1779	0.1779	0.1186	
c_{12} = 251.0GPa	311	0.1800	0	0.1800	0.1210	0.1528
	311	0.1800	0.1178	0.2193	0.1724	
c_{44} = 76.5GPa	331	0	0.0954	0.0954	0.0636	0.1097
	420	0.1136	0.0760	0.2654	0.1517	0.1517

注：各向异性因子 $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$，这里 c_{11}、c_{12} 和 c_{44} 是材料的弹性常数 (对于各向同性材料 $A = 1$)，ν 为材料的泊松比。

$\dfrac{1}{\sqrt{2}}[-1, 1, 0]$，导出 [6×6] 转换为 Au 的弹性常数，单位为 GPa。

$$\boldsymbol{s}' = \begin{pmatrix} 219.1 & 145.8 & 154.8 & 0 & 0 & -12.7 \\ & 228.8 & 145.8 & 0 & 0 & 0 \\ & & 219.9 & 0 & 0 & 12.7 \\ & & & 13.5 & 12.7 & 0 \\ & & & & 32.5 & 0 \\ & & & & & 23.5 \end{pmatrix} \tag{9.48}$$

导出的柔度 $\boldsymbol{c}$ 有如下值，单位为 GPa。

$$\boldsymbol{c} = \begin{pmatrix} 0.0083 & -0.0053 & 0 & 0 & 0 & 0.0045 \\ & 0.0078 & 0 & 0 & 0 & -0.0029 \\ & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0.5385 & -0.0210 & 0 \\ & & & & 0.0390 & 0 \\ & & & & & 0.044\,92 \end{pmatrix} \tag{9.49}$$

Au 中螺型位错的比对因子的弹性分量为

$$\boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0.9577 & 0 & 0 & -0.5170 \\ & & & 0 & 0 & 0 \\ & & & & 0 & 0 \\ & & & & & 1.3233 \end{pmatrix} \tag{9.50}$$

比对因子的第二个分量是几何项，其定义为散射矢量 $\boldsymbol{g}$ 在滑移坐标系 $\{\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3\}$ 的方向余弦。

在螺型位错这个例子中，$\{\gamma_i, i = 1, 2, 3\}$ 项是

$$\left\{\frac{h+k+l}{\sqrt{6}\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, -\frac{h+k+l}{\sqrt{3}\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \frac{-h+k}{\sqrt{2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\right\}$$

γ_i 基元定义四排张量 (式 (9.40))，能表示为 $[6\times6]\boldsymbol{G}$ 矩阵 (式 (9.32))。

用该方法，能处理 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面上三个滑移方向的比对因子，进而能测定 Au 中螺型位错 (全部 12 个滑移系) 平均比对因子，并能表示为一线线性方程 $\langle C_{hkl}^{\text{screw}}\rangle = 0.2815 - 0.6471\Gamma(hkl)$。

对于 Au，螺型位错的比对因子的值表示在图 9.8(a) 和表 9.4 中。图 9.8 中的值把 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$滑移面 $[\bar{1}10]$、$[0\bar{1}1]$ 和 $[10\bar{1}]$ 滑移方向的 C_{hkl}^{screw} 与真实 (各向异性) 和 “各向同性”Au 平均螺型位错的比对因子 $\langle C_{hkl}^{\text{screw}}\rangle$ 作比较。从图 9.8(a) 可以

看到，对于 $\langle C_{hkl}^{\rm screw}\rangle$，各向异性和各向同性之间的差别能从线性方程的斜率和 y- 截距看出。也就是说，对于 $\langle C_{hkl}^{\rm screw}\rangle$Au 中的弹性各向异性能从增加的 y- 截距值看出，$\langle C_{200}^{\rm screw}\rangle^{\rm aniso}$=0.2815，$\langle C_{200}^{\rm screw}\rangle^{\rm iso}$ ~0.175。此外，从图 9.8(a) 还能看出，与 $\langle C_{hkl}^{\rm screw}\rangle^{\rm iso}$ 的斜率相比较而言，$\langle C_{hkl}^{\rm screw}\rangle^{\rm aniso}$ 的斜率有负的增加。

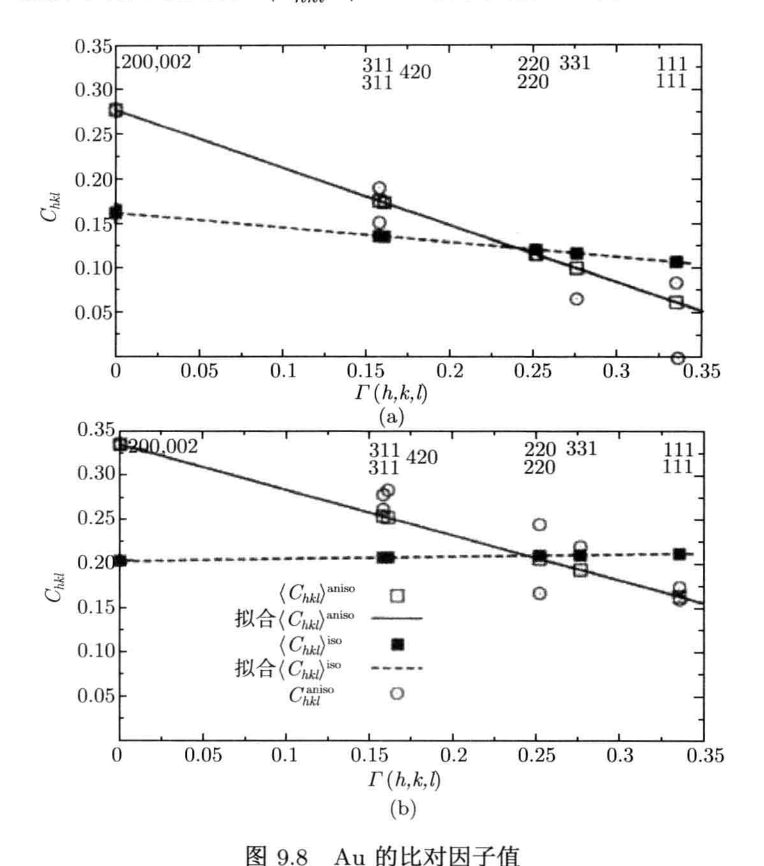


图 9.8 Au 的比对因子值

(a) 对于 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面的螺型位错，对 “各向弹性”Au 所有滑移系的平均值和真实 Au 的平均值 (表 9.1)；(b) 类似于 (a)，但是为 Au 中刃型位错 (表 9.2)

图 9.8(a) 和表 9.4 所示的是具有相同 d 间距的不同 hkl 的 $\langle C_{hkl}^{\rm screw}\rangle$ 的变化，当位错仅分布在几个滑移面时，对于单个 hkl 的 C_{hkl} 值是重要的，如在单晶中或高度择尤取向的样品。对于 Au 的 $\langle C_{hkl}^{\rm screw}\rangle$ 和不同 $hklC_{hkl}^{\rm screw}$ 值之间的比较证明，当遍及 12 个滑移系平均时，$C_{hkl}^{\rm screw}$ 的变化是怎样 “损失” 的。$C_{hkl}^{\rm screw}$ 值对不同 hkl 的变化是由于比对因子的几何成分引起的。这样，弹性分量是随滑移系变化，也不明显与 hkl 有关，而几何分量与 hkl 有关，因为它定义为散射矢量相对于滑移系轴的方向余弦。

表 9.4 中也显示 Ag 和 Pt的比对因子，从这些值发现，Ag 的平均螺型位错的比对因子是 $\langle C_{hkl}^{\text{screw}}\rangle$=0.2830−0.6526$\Gamma(hkl)$，Pt 的平均螺型位错的比对因子是 $\langle C_{hkl}^{\text{screw}}\rangle$ =0.2104−0.3672Γ(hkl)。

对于Ag 和 Pt，在 C_{hkl}^{Screw} 和 $\langle C_{hkl}^{\text{Screw}}\rangle$ 值中的类似性是显而易见的。Au 和 Ag 两者的各向异性因子为 ∼2.9，而 c_{12}/c_{44} 分别为 3.95 和 2.00。而 Pt 的 C_{hkl}^{screw} 和 $\langle C_{hkl}^{\text{screw}}\rangle$ 明显不同于 Au 和 Ag，Pt 的各向异性因子为 1.59，而 c_{12}/c_{44} 的比值为 3.28。

2. Au 的 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[\bar{1}10]$ 滑移系中刃型位错 C_{hkl} 值

$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[\bar{1}10]$ 滑移系的刃型位错，$\boldsymbol{e}_1=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1},1,0], \boldsymbol{e}_2=\dfrac{1}{\sqrt{3}}[\bar{1},\bar{1},\bar{1}], \boldsymbol{e}_3=\dfrac{1}{\sqrt{6}}[\bar{1},\bar{1},2]$。这些基本矢量从它们的晶体学坐标转换到刃型位错滑移系的弹性常数 $\boldsymbol{s}$(刚度)(GPa) 为

$$\boldsymbol{s}'=\begin{pmatrix} 219.9 & 145.8 & 154.8 & -12.7 & 0 & 0 \\ & 2298.8 & 145.8 & 0 & 0 & 0 \\ & & 219.9 & 12.7 & 0 & 0 \\ & & & 23.5 & 0 & 0 \\ & & & & 32.5 & -12.7 \\ & & & & & 23.5 \end{pmatrix}$$

还原为柔度 $\boldsymbol{c}(\times 10^{-9}\text{Pa}^{-1})$ 为

$$\boldsymbol{c}=\begin{pmatrix} 0.0083 & -0.0053 & 0 & 0.0045 & 0 & 0 \\ & 0.0078 & 0 & -0.0029 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & 0.0449 & 0 & 0 \\ & & & & 0.0390 & 0.0210 \\ & & & & & 0.0539 \end{pmatrix}$$

表 9.5 给出各向异性 (真实) 的 Au、Ag 和 Pt$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面三个不同滑移方向刃位错的比对因子 C_{hkl}。

对于 Au，$\langle C_{hkl}^{\text{edge}}\rangle = 0.3305 - 0.5121\Gamma(h,k,l)$

对于 Ag，$\langle C_{hkl}^{\text{edge}}\rangle = 0.2995 - 0.4681\Gamma(h,k,l)$

对于 Pt，$\langle C_{hkl}^{\text{edge}}\rangle = 0.2416 - 0.2416\Gamma(h,k,l)$

表 9.5　各向异性 Au, Ag, Pt $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 滑移面三个不同滑移方向刃型位错的比对因子 C_{hkl}

材料	hkl	$[\bar{1}10]$	$[0\bar{1}1]$	$[10\bar{1}]$	C_{hkl}^{edge}	$\langle C_{hkl}^{\text{edge}}\rangle$
Au	111	0.1701	0.1701	0.1701	0.1701	0.1598
$A=2.850$	$11\bar{1}$	0.0061	0.2315	0.2314	0.1563	
ν=0.412	200	0.4568	0.0778	0.4568	0.3305	0.3305
c_{11}=192.9GPa	002	0.0778	0.4568	0.4568	0.3305	
	220	0.0346	0.3452	0.3452	0.2416	0.2025
$c_{12}=163.8$GPa	220	0.4129	0.0385	0.0385	0.1633	
	311	0.3182	0.1876	0.3182	0.2746	0.2501
$c_{44}=41.5$GPa	311	0.1559	0.0921	0.5264	0.2581	
	331	0.0763	0.2863	0.2863	0.2163	0.1900
	420	0.1563	0.1986	0.4847	0.2799	0.2486
Ag	111	0.0963	0.0963	0.0963	0.0963	0.1434
	$11\bar{1}$	0.0059	0.2358	0.2358	0.1591	
$A=2.882$	200	0.4178	0.0629	0.4178	0.2994	0.2995
ν=0.354	002	0.0629	0.4178	0.4178	0.2995	
c_{11}=122.2GPa	220	0.0117	0.2852	0.2852	0.1940	0.1824
	220	0.4372	0.0377	0.0377	0.1709	
$c_{12}=90.7$GPa	311	0.2554	0.1328	0.2554	0.2146	0.2260
	311	0.1384	0.0796	0.5007	0.2395	
$c_{44}=45.4$GPa	331	0.0317	0.2130	0.2130	0.1526	0.1711
	420	0.1239	0.1557	0.4219	0.4219	0.2246
Pt	111	0.1777	0.1777	0.1777	0.1777	0.1746
	$11\bar{1}$	0.0007	0.2600	0.2600	0.1736	
$A=1.593$	200	0.3421	0.0406	0.3421	0.2416	0.2416
ν=0.393	002	0.0406	0.3421	0.3421	0.2416	
c_{11}=347.0GPa	220	0.0517	0.2831	0.2831	0.2060	0.1914
	220	0.4673	0.03144	0.0314	0.1767	
$c_{12}=251.0$GPa	311	0.2588	0.1391	0.2588	0.2189	0.2100
	311	0.0959	0.0746	0.4691	0.2132	
$c_{44}=76.5$GPa	331	0.1034	0.2421	0.2421	0.2421	0.1865
	420	0.1230	0.1491	0.3913	0.2212	0.2094

9.5.2　BCC 材料的 C_{hkl} 值

在这个例子中，我们描述了 α-Fe(110) 滑移面 $[\bar{1}11]$ 滑移方向的螺型位错和刃型位错的位移场和比对因子的计算。在这些计算中，α-Fe 的弹性常数 c_{11}=230.1GPa, c_{12}=134.6GPa, c_{44}=116.6GPa(表 9.6)。

1. α-Fe $\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 上螺型位错的 C_{hkl} 值

在这系统中，基本矢量是 $\boldsymbol{e}_1 // \frac{1}{\sqrt{6}}[-1,1,-2]$, $\boldsymbol{e}_2 // \frac{1}{\sqrt{2}}[1,1,0]$ 和 $\boldsymbol{e}_3 // \frac{1}{\sqrt{3}}[-1,1,3]$。

表 9.6 各向异性材料 α-Fe、Mo、Nb 中 (110) 滑移面两个不同滑移方向的螺型位错比对因子 C_{hkl}

材料	hkl	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	C_{hkl}^{screw}	$\langle C_{hkl}^{\text{screw}}\rangle$
α-Fe	110	0.0201	0.0201	0.0201	0.1040
$A=2.442$	$10\bar{1}$	0.1879	0.1879	0.1040	
ν=0.273	200	0.3055	0.3055	0.3055	0.3055
c_{11}=230.1GPa	002	0.3055	0.3055	0.3055	
	220	0.0201	0.0201	0.0201	0.1040
$c_{12}=134.6$GPa	202	0.0201	0.0201	0.1040	
	211	0.0201	0.0201	0.0822	0.1040
$c_{44}=116.6$GPa	310	0.1826	0.826	0.1826	0.2330
	222	0.0419	0.0491	0.0491	0.3684
	$22\bar{2}$	0.0491	0.0491	0.0491	
Mo	110	0.0041	0.0041	0.0041	0.1216
$A=0.722$	$10\bar{1}$	0.2391	0.2391	0.1216	
ν=0.273	200	0.1912	0.1912	0.1912	0.1912
c_{11}=463.0GPa	002	0.1912	0.1912	0.1912	
	220	0.0041	0.0041	0.0041	0.1216
$c_{12}=161.0$GPa	202	0.0041	0.0041	0.1216	
	211	0.0041	0.0041	0.0988	0.1216
$c_{44}=109.0$GPa	310	0.0956	0.0956	0.0956	0.1662
	222	0.1312	0.1312	0.1310	0.0984
	$22\bar{2}$	0.1312	0.1312	0.1312	
Nb	110	0.1063	0.1063	0.0163	0.1364
$A=0.513$	$10\bar{1}$	0.2565	0.2565	0.1364	
ν=0.392	200	0.1651	0.1651	0.1651	0.1651
c_{11}=246.5GPa	002	0.1651	0.1651	0.1651	
	220	0.0163	0.0163	0.0163	0.1364
$c_{12}=134.5$GPa	202	0.0163	0.0163	0.1364	
	211	0.0163	0.0163	0.1175	0.1364
$c_{44}=28.7$GPa	310	0.0827	0.0827	0.0827	0.1548
	222	0.1692	0.1692	0.1692	0.1269
	$22\bar{2}$	0.1629	0.1629	0.1692	

对 α-Fe 螺型位错转换的弹性常数有由式 (9.46) 给出的矩阵结构。对于 α-Fe(110) 滑移面 $[\bar{1}11]$ 和 $[1\bar{1}1]$ 滑移方向螺行位错的比对因子表示在图 9.9 和表 9.6 中。这些结果也显示单个滑移系 C_{hkl} 的变化和具有同样 d- 间距的 $\{hkl\}$ 不同方向的变化。可以发现，α-Fe 螺型位错的平均比对因子 $\langle C_{hkl}\rangle$ 为 $\langle C_{hkl}^{\text{螺}}\rangle=0.3055-0.8060\varGamma(h,k,l)$。

表 9.6 还给出钼 (Mo) 和铌 (Nb) 的 $C_{hkl}^{\text{螺}}$ 和 $\langle C_{hkl}^{\text{螺}}\rangle$。这种情况下的各向异性因子如下：Nb 为 0.51，Mo 为 0.72，α-Fe 为 2.44。经线性拟合发现：

对于 Mo，$\langle C_{hkl}^{\text{螺}}\rangle=0.1912-0.2786\varGamma(h,k,l)$；

对于 Nb，$\langle C_{hkl}^{螺}\rangle = 0.1651 - 0.1146\Gamma(h,k,l)$。

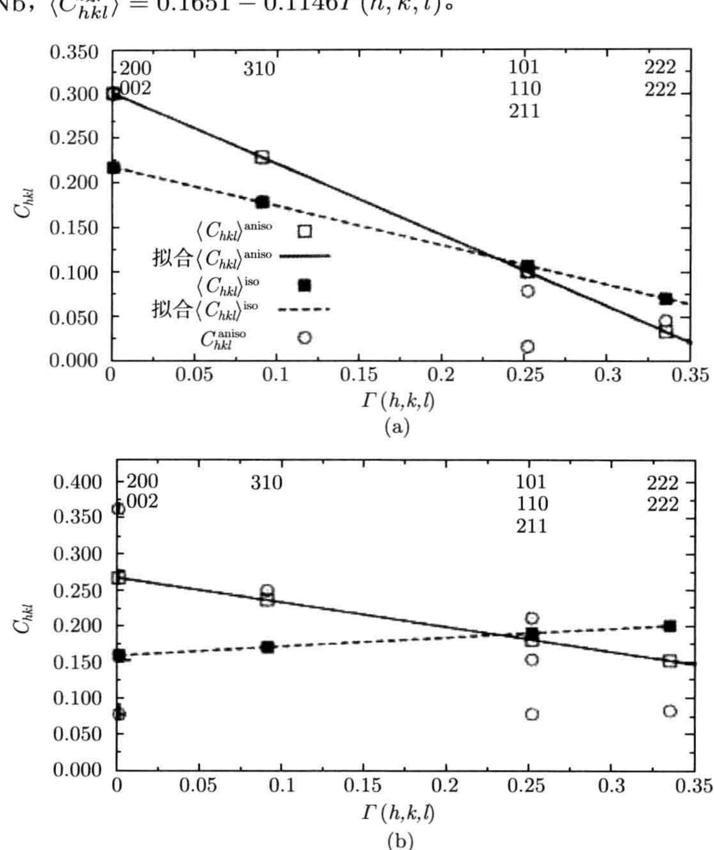


图 9.9　α-Fe 的比对因子值

(a)(110) 滑移面上的螺型位错，各向同性 α-Fe 的所有滑移系的平均值和真实 α-Fe 平均值；(b) 类似于 (a)，但为刃型位错

从这些结果清楚看出，各向异性因子强烈影响 BCC 材料 $\langle C_{hkl}^{螺}\rangle$ 的斜率。因为各向影响因子从 Nb 到 α-Fe 增加，$\langle C_{hkl}^{螺}\rangle$ 的斜率变成负的增加。

2. α-Fe $\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 上刃型位错的 C_{hkl} 值

对于α-Fe(110)$[\bar{1}11]$ 上的刃型位错，基本矢量：$\boldsymbol{e}_1 // \frac{1}{\sqrt{3}}[-1,1,1], \boldsymbol{e}_2 // \frac{1}{\sqrt{2}}[1,1,0]$ 和 $\boldsymbol{e}_3 // \frac{1}{\sqrt{6}}[1,-1,2]$。α-Fe、Mo 和 Nb $\{110\}\langle\bar{1}11\rangle$ 上刃型位错的 $C_{hkl}^{刃}$ 和 $\langle C_{hkl}^{刃}\rangle$ 表示于表 9.7 和图 9.9(b) 中，从中发现：

对于 α-Fe，$\langle C_{hkl}^{刃}\rangle = 0.2648 - 0.3468\Gamma(h,k,l)$

对于 Mo，$\langle C_{hkl}^{刃}\rangle = 0.1326 + 0.2412\Gamma(h,k,l)$

对于 Nb，$\langle C_{hkl}^{刃}\rangle = 0.1188 + 0.4475\Gamma(h,k,l)$

表 9.7 各向异性材料 α-Fe、Mo、Nb 中 (110) 滑移面两个不同滑移方向的刃型位错比对因子 C_{hkl}

材料	hkl	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	C_{hkl}^{edge}	$\langle C_{hkl}^{edge}\rangle$
α-Fe	110	0.0752	0.0752	0.0752	0.1781
A =2.442	$10\bar{1}$	0.3947	0.0225	0.2086	
ν=0.273	200	0.3596	0.3596	0.3596	0.2648
c_{11}=230.1GPa	002	0.0751	0.0751	0.0751	
	220	0.0751	0.0752	0.0752	0.1781
c_{12} = 134.6GPa	202	0.0225	0.3947	0.2086	
	211	0.0601	0.2415	0.1508	0.1781
c_{44} = 116.6GPa	310	0.2472	0.2472	0.2472	0.2335
	222	0.0797	0.0797	0.0797	0.1492
	$22\bar{2}$	0.0797	0.0797	0.0797	
Mo	110	0.1531	0.1531	0.1531	0.1929
A = 0.722	$10\bar{1}$	0.3519	0.0114	0.1817	
ν=0.273	200	0.1705	0.1705	0.1705	0.1326
c_{11}=463.0GPa	002	0.0567	0.0567	0.0567	
	220	0.1531	0.1531	0.1531	0.1929
c_{12} = 161.0GPa	202	0.0114	0.3519	0.1817	
	211	0.0879	0.2058	0.1469	0.1929
c_{44} = 109.0GPa	310	0.1493	0.1493	0.1543	0.1543
	222	0.1297	0.1297	0.1297	0.2130
	$22\bar{2}$	0.1297	0.1297	0.1297	
Nb	110	0.3054	0.3054	0.3054	0.2307
A = 0.513	$10\bar{1}$	0.3509	0.0305	0.1907	
ν=0.392	200	0.1532	0.1532	0.1532	0.1188
c_{11}=246.5GPa	002	0.0500	0.0500	0.0500	
	220	0.3054	0.3054	0.3054	0.2307
c_{12} = 134.5GPa	202	0.0305	0.3509	0.1907	
	211	0.1832	0.2838	0.2335	0.2307
c_{44} = 28.7GPa	310	0.2067	0.2067	0.2067	0.1591
	222	0.2275	0.2275	0.2275	0.2680
	$22\bar{2}$	0.2275	0.2275	0.2275	

Ungae、Dragomir、Revesz 和 Borbely 在“立方晶体位错比对因子：实际中应变各向异性的位错模型”(The Contrast Factors of Dislocations in Cubic Crystals: The Dislocation Model of Strain Anisotropy in Practice) 中详细讨论了 FCC 和 BCC 立方晶体的位错比对因子，其结果分别列入附录 3 和附录 4 的各表中，供读者查用。

9.6　由半高宽求解晶粒大小和位错密度

第 8 章已提到实测线形 $h(x)$、标样线形 $g(x)$ 和待测样的真实线形 $f(x)$ 三者之间有卷积关系。当样品中存在微晶、层错/孪生和位错宽化时，其卷积关系为

$$h(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(y)f(x-y)\mathrm{d}y$$

$$f(s,d_{hkl}^{*})=\int f^{ft}(s-s',d_{hkl}^{*})\int f^{\mathrm{size}}(s'-s'')f^{\mathrm{disl}}(s'',d_{dkl}^{*})\mathrm{d}s'\mathrm{d}s'' \tag{9.51}$$

由式 (8.3) 和式 (9.29b) 得由晶粒大小引起的宽化和位错宽化的半高宽为

$$\beta_{hkl}^{c}=\frac{0.89\lambda}{D_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \tag{9.52}$$

$$\beta_{hkl}^{\mathrm{disl}}=(\pi/2A)^{1/2}bd_{hkl}\sqrt{C_{hkl}\bar{\rho}} \tag{9.53}$$

采用 Lorentzian 近似，同时受微晶和位错影响，总的半高宽 β 为微晶宽化 β^{c} 和位错宽化 β^{disl} 之和，即

$$\beta_{hkl}=\beta_{hkl}^{c}+\beta_{hkl}^{\mathrm{disl}} \tag{9.54}$$

把式 (9.52) 和式 (9.53) 代入式 (9.54) 并乘以 $\cos\theta_{hkl}/\lambda$，得

$$\frac{\beta_i\cos\theta_i}{\lambda}=\frac{0.89}{D}+\frac{(\pi/2A)^{1/2}bd_i\sqrt{\bar{C}}\cdot\sqrt{\rho}\cdot\cos\theta_i}{\lambda} \tag{9.55}$$

令

$$\begin{aligned}Y_i&=\frac{\beta_i\cos\theta_i}{\lambda},\quad a=\frac{0.89}{D}\\ X_i&=\frac{(\pi/2A)^{1/2}bd_i\cos\theta_i\sqrt{\bar{C}_i}}{\lambda},\quad m=\sqrt{\rho}\end{aligned} \tag{9.56}$$

重写式 (9.55)

$$Y_i=a+mX_i$$

其最小二乘方的正则方程为

$$\left\{\begin{aligned}&\sum^{n}Y_i=an+m\sum^{n}X_i\\ &\sum^{n}X_iY_i=a\sum^{n}X_i+m\sum^{n}X_i^2\end{aligned}\right. \tag{9.57a}$$

这是典型的二元一次方程组，写成矩阵形式 (略去下标) 为

$$\begin{pmatrix}n & \sum X\\ \sum X & \sum X^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ m\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sum Y\\ \sum XY\end{pmatrix} \tag{9.57b}$$

其判别式为

$$\Delta = \begin{vmatrix} n & \sum X \\ \sum X & \sum X^2 \end{vmatrix} \tag{9.58}$$

当 $\Delta \neq 0$ 时，才能有唯一解

$$\begin{cases} a = \dfrac{\Delta_a}{\Delta} = \dfrac{\begin{vmatrix} \sum Y & \sum X \\ \sum XY & \sum X^2 \end{vmatrix}}{\Delta} = \dfrac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{n\sum X^2 - (\sum X)^2} \\ m = \dfrac{\Delta_m}{\Delta} = \dfrac{\begin{vmatrix} n & \sum Y \\ \sum X & \sum XY \end{vmatrix}}{\Delta} = \dfrac{n\sum XY - \sum X \sum Y}{n\sum X^2 - (\sum X)^2} \end{cases} \tag{9.59}$$

9.7 由半高宽求解晶粒大小、位错密度和层错概率

由式 (8.27)、式 (8.32) 和式 (8.35) 得密堆六方结构层错引起宽化的表达式

$$h-k=3n\pm 1\begin{cases} 当 l = 偶数, \quad \beta_{\mathrm{f}} = \dfrac{2l}{\pi}\tan\theta\left(\dfrac{d}{c}\right)^2(3f_{\mathrm{D}}+3f_{\mathrm{T}}) \\ 当 l = 奇数, \quad \beta_{\mathrm{f}} = \dfrac{2l}{\pi}\tan\theta\left(\dfrac{d}{c}\right)^2(3f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) \end{cases} \tag{9.60}$$

式中，β 以弧度为单位，d 为晶面间距，c 为六方 C 轴的点阵参数。FCC 和 BCC 结构层错引起宽化的表达式为

$$\beta_{\mathrm{f}} = \frac{2}{\pi a}\sum\frac{|L_0|}{h_0(u+b)}\tan\theta(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) \tag{9.61}$$

$$\beta_{\mathrm{f}} = \frac{2}{\pi\, a}\frac{\sum|L_0|}{h_0(u+b)}\tan\theta(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}}) \tag{9.62}$$

可见 FCC 和 BCC 的表达式形式完全相同，但取值不同。现以 FCC 为例进行介绍。

采用 Lorentzian 近似，同时受微晶和位错影响总的半高宽 β 为微晶宽化 β^{c}、位错宽化 β^{disl} 和层错宽化 β^{ft} 之和，即

$$\beta_{hkl} = \beta_{hkl}^{\mathrm{c}} + \beta_{hkl}^{\mathrm{disl}} + \beta_{hkl}^{\mathrm{ft}} \tag{9.63}$$

把式 (9.52)、式 (9.53) 和式 (9.61) 代入式 (9.63) 并乘以 $\cos\theta/\lambda$，得

$$\frac{\beta_i\cos\theta_i}{\lambda} = \frac{2}{\pi a}\sum\frac{|L_0|}{ah_0(u+b)}\tan\theta_i(1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}})$$

$$+\frac{0.89}{D}+\frac{(\pi/2A)^{1/2}bd_i\sqrt{C}\cdot\sqrt{\rho}\cdot\cos\theta_i}{\lambda} \tag{9.64}$$

$$\begin{cases} Y_i=\dfrac{\beta_i\cos\theta_i}{\lambda}, & A=\dfrac{0.89}{D} \\ X_i=\dfrac{2}{\pi a}\sum\dfrac{|L_0|}{ah}\tan\theta_i, & f=1.5f_{\mathrm{D}}+f_{\mathrm{T}} \\ Z_i=\dfrac{(\pi/2A)^{1/2}bd_i\cos\theta_i\sqrt{C_i}}{\lambda}, & B=\sqrt{\rho} \end{cases} \tag{9.65}$$

重写式 (9.64) 为

$$Y=fX+A+BZ \tag{9.66}$$

最小二乘方的正则方程的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XZ \\ \sum X & n & \sum Z \\ \sum XZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} f \\ A \\ B \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \sum XY \\ \sum Y \\ \sum YZ \end{pmatrix} \tag{9.67}$$

当该三元一次方程组的判别式

$$\Delta=\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XZ \\ \sum X & n & \sum Z \\ \sum XZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{vmatrix}\neq 0 \tag{9.68}$$

时，才有唯一解

$$\begin{aligned} f&=\frac{\Delta_f}{\Delta}=\frac{\begin{vmatrix} \sum XY & \sum X & \sum XZ \\ \sum Y & n & \sum Z \\ \sum YZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{vmatrix}}{\Delta} \\ A&=\frac{\Delta_A}{\Delta}=\frac{\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum XY & \sum XZ \\ \sum X & \sum Y & \sum Z \\ \sum XZ & \sum YZ & \sum Z^2 \end{vmatrix}}{\Delta} \\ B&=\frac{\Delta_B}{\Delta}=\frac{\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XY \\ \sum X & n & \sum Y \\ \sum XZ & \sum Z & \sum YZ \end{vmatrix}}{\Delta} \end{aligned} \tag{9.69}$$

9.8 用最小二乘方法测定位错密度实例 —— 球磨铁粉末的晶粒大小和位错密度

α- 纯铁属体心立方结构的晶体，点阵常参数 a=0.2867nm, 其中螺型位错的柏氏矢量和位错线方向为 $[\bar{1}11]$ 和 $[\bar{1}11]$，而刃型位错为 $[\bar{1}11]$ 和 $[1\bar{1}2]$。所以，柏氏矢量的绝对值均为 $\frac{111}{2}$ =0.0828nm，λ =0.145 056nm, $X = \frac{(\pi/2A)^{1/2}bd\cos\theta\sqrt{\bar{C}}}{\lambda}$, $Y = \frac{\beta\cos\theta}{\lambda}$。α- 纯铁有关参数见表 9.8(a)。表 9.8(b) 给出计算分析结果，并与 Williamson-Hall 法的结果作了比较。

表 9.8(a)　α-纯铁的有关参数

hkl	d/nm	$\cos\theta$	$\bar{C}$	$\sqrt{\bar{C}}$	b/nm	A	$(\pi/2\mathrm{A})^{1/2}bd\cos\theta\sqrt{\bar{C}}$
110	0.202 73	0.925 0	0.061	0.247 0	0.082 8	1	0.004 806 7
200	0.143 35	0.843 4	0.285	0.533 8	0.082 8	1	0.006 697 2
211	0.117 04	0.752 9	0.118	0.343 5	0.082 8	1	0.003 141 1
220	0.101 36	0.650 0	0.061	0.247 0	0.082 8	1	0.001 688 7

表 9.8(b)　球磨 α-纯铁原始宽化数据、晶粒大小和位错密度的分析结果

	hkl	未球磨	24h	50h	1 周	1 个月	退火态
$\beta\cdot\cos\theta_{\mathrm{B}}$ /($\times10^{-3}$rad)	110	1.01	5.07	5.93	6.48	6.62	1.51
	200	1.68	6.21	9.95	11.06	11.07	1.75
	211	1.82	7.51	9.25	9.75	10.19	1.66
	220	1.55	8.86	8.99	9.74	9.09	1.69
最小二乘法	$\bar{D}$/nm	37.2	12.2	16.1	15.3	16.0	83.9
	$\bar{\rho}/(\times10^{16}\mathrm{m}^{-2})$	0.282	49.25	74.9	60.0	28.3	0.0152
Williamson-Hall	$\bar{D}$/nm	$\geqslant$ 160	75±10	54±10	19±2	18±2	59±2
	$\bar{\rho}/(\times10^{16}\mathrm{m}^{-2})$	0.27			5.4	5.0	0.015

从表的数据可知: ①尽管初始态的晶粒大小 (37.2nm 或 $\geqslant$160nm) 不太合理 (因初始态的晶粒大小在微米量级)，但球磨使晶粒细化的趋势是明显的，且球磨 50h 后，晶粒大小已变化不大，退火使晶粒长大。②球磨使位错密度增加，但在 178h 后反而有所降低，这可能与长期在真空中球磨以及球磨罐和铁粉的温度也相当高有一定退火效应有关。三次升温退火使位错密度大大降低。③最小二乘法的测定结果与 Williamson-Hall 法测定结果在绝对数值上有较大差异，但上述两种变化趋势是相同的。

9.9　Voigt 的单线分析法

结构宽度可用式 (9.70) 求得

$$(\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{h}})^2 = (\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{f}})^2 + (\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{g}})^2, \quad \beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{h}} = \beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{f}} + \beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{g}} \tag{9.70}$$

式中，下标 G、C 分别表示高斯线形和柯西线形，上标 h 、f 和 g 分别表示实验线形宽度、结构宽度和仪器宽度。所谓结构宽度是由微小晶粒、微观应力 (应变) 和晶体缺陷 (如位错和堆垛层错) 引起的 (二重、三重) 宽化。

第 8 章和本章前面讨论分离多重宽化效应都是两条 (二重)、三条 (三重) 或多条衍射线积分 (半) 宽度来分离的。下面介绍 Voigt 的单条衍射线的分析方法。

Voigt 方法的依据是下列公式

$$\begin{aligned} &\varepsilon = \frac{\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{f}}}{4\tan\theta}, \quad D = \frac{\lambda}{\beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{f}}\cos\theta} \\ &\rho_{\mathrm{t}} = \frac{2\sqrt{3}}{b}\frac{\langle\varepsilon^2\rangle 1/2}{L} \end{aligned} \tag{9.71}$$

式中，第一个式子表示微观应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$ 与积分宽度 (或半高宽)$\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{f}}$ 的关系，第二个式子表示晶块尺度 D 与积分宽度 (或半高宽)$\beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{f}}$, 按式 (9.70) 分别用高斯线形和柯西线形进行拟合便能求得 $\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{f}}$ 和 $\beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{f}}$。若求微观应变和晶块尺度，注意 $\beta_{\mathrm{G}}^{\mathrm{f}}$ 和 $\beta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{f}}$ 都以弧度为单位。

Voigt 方法是把衍射线形看成是高斯线形和柯西线形的复合线形，通过拟合就可把一条衍射线宽度分解出高斯宽度和柯西宽度。这样就能用式 (9.71) 求得微观应变和晶块尺度。

式 (9.71) 中的第三个式子就是 Williamson 公式，其中 $\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}$ 为均方根应变，L 是特定方向的晶块尺度，与 D 的物理意义相同，b 是位错的 Burgers 矢量的大小。于是，可用上面求得的晶块尺度和微观应变计算位错密度。

参考文献

Armstrong N, Lynch P. 2004. Determining the dislocation contrast factor for X-ray line profile analysis. In: Mittemeijer E J, ed. Diffraction analysis of the microstructure of materials. Berlin Heidelberg: Soringer-Verlag. 249–413.

Krivoglaz M, Ryaboshapka K P. 1963. Fiz. Met. Metalloved., 15:18–31.

Langford J I. 1978. J. Appl. Cryst., 11:10–14.

Langford. J I. 1978. J. Appl. Crystallogr, 11: 10–14.

Revesz A, Ungar T, Porbely A, et al. 1996. Dislocations and grain size in ball milled in iron powder. Nano-structure, 7(7):779–788.

Ungae T, Dragomir I, Revesz A, et al. 1999. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy practice. J. Appl. Cryst., 32:992–1002.

Ungar T, Tichy G. 1999. The effect of dislocation contrast on X-ray line profiles in untextured polycrystals. Phys. Stat. Sol., A171:425–434.

Wang Y M, Lee S, Lee Yenchin. 1982. X-ray line profile analysis of deformed Al. J. Appl. Cryst., 15:35–38.

Warren B E. 1959. Progress in Metal Physics. London: Pergamon Press.

Wilkens M. 1967. Krist. Tech., 11:1159–1169.

Wilkens M. 1970. Phys. Status Solid, A2:359–370.

Williamson J L, Smallman R E. 1956. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. Philosophical Mag., 1:34–36.

单凤旭, 霍艳玲，藤凤恩，等. 1998. TiNi 形状记忆合金薄膜的位错与相变. 稀有金属材料与工程，27(4)：199–201.

单凤旭，全俊杰，王煜明. 1998. Cu/Ni 多层膜的电阻与位错. 吉林大学自然科学学报，第 3 期 49~51.

李文明，王煜明，吕俊霞. 1998. Mo/Si 多层膜的制备及 X 射线衍射表征. 吉林大学自然科学学报，4:54~56.

李永华，孟繁玲，高忠明，等. 2004. 固溶处理对 NiTi 薄膜中位错密度的影响. 稀有金属材料与工程，33(11)：1137–1139.

藤凤恩，崔相旭. 1989. 多晶 X 射线线性分析方法在材料力学性能预测上的应用. 物理学报，38(11)：1845–1848.

藤凤恩，王煜明. 1989. 多晶 α-黄铜在单轴拉伸实验中加工硬化过程 X 射线分析. 金属学报，25(2)：A158–A160.

第 10 章　机械加工和表面处理残余应力分析

金属材料的机械加工包括切削、磨削、抛光、拉拔、挤压、圆管拉拔和轧制等。下面就一些典型工艺加工后部件的残余应力作简单介绍。

10.1　切削加工的残余应力

切削加工的残余应力的产生既与机械应力所造成的塑性变形有关，也与热应力所造成的塑性变形有关。

一般切削后的残余应力多为拉应力。图 10.1 是最简单情况下的残余应力实际测定的例子，它是对 0.45%C 钢板进行刨削后的残余应力。对于碳钢，只要是通常的合适条件，均能获得这种倾向的应力分布，且在垂直于切削方向也获得与切削方向相同分布的残余应力。

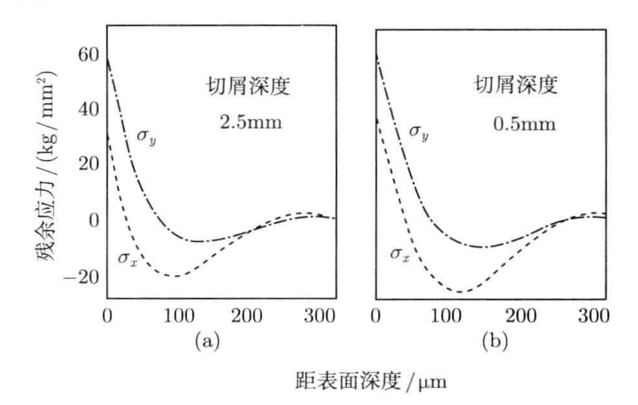


图 10.1　切削加工所造成的残余应力

材料：0.45%C 钢，切削刀转速＝ 45m/min，刀具前角为 20°，无冷却剂，σ_y 和 σ_x 分别是刀走向和垂直方向的残余应力

图 10.3 和图 10.4 给出用图 10.2 所示的那种平刨刀进行前刃切削时，前角 γ、切削深度 d 和成分对残余应力 (和应力 P) 的影响。所有情况都产生拉伸残余应力，并且深度越大，前角越小，应力值越大。由于成分不同的差异，较软的低碳钢残余应力大。

还有条件大致相似的，图 10.5 所示是用偏刨刀的侧刃进行刨削的情况，其前

角和进刀量对残余应力影响的研究结果如图 10.6 所示。这时，进刀量的影响相当于图 10.2 前刃切削时的切削速度的影响，对于 0.5%C 钢，其结果是进刀量越大，拉伸残余应力越大。这与图 10.3 的切削速度的情况是一样的。关于前角，侧刃切削与前刃切削的情况一样，都是在前角最小时得到最大的合应力，但此时，最低合应力出现在前角为 15° 左右。

关于切削速度的影响，如普通刨削等在切削速度低的情况下，其影响几乎是次要的，但当切削速度产生大幅度变化时，其影响就很大了。图 10.7 是实际测定的例子。外表残余应力是最高的残余应力。

图 10.8 给出了中碳 Ni-Cr-Mo 钢，用各种铣刀进行切削后的铣削应力分布，其结果与单刀具所造成的分布情况稍有不同。此外，平面铣和端面铣削后的应力分布也很不相同，材料也不同。

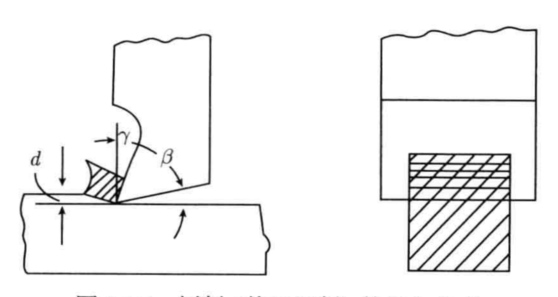


图 10.2 刨削 (前刃切削) 的切入状态

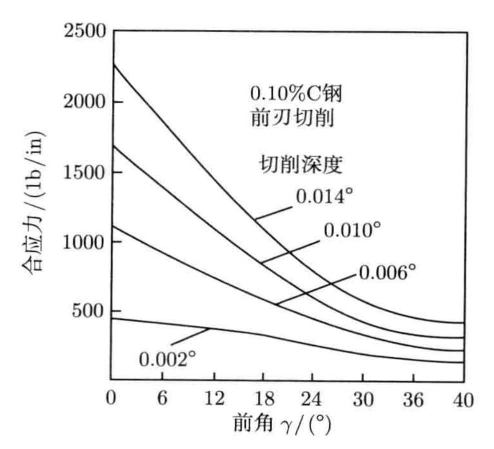


图 10.3 切削深度和前角对残余力的影响

v=39.88cm/min

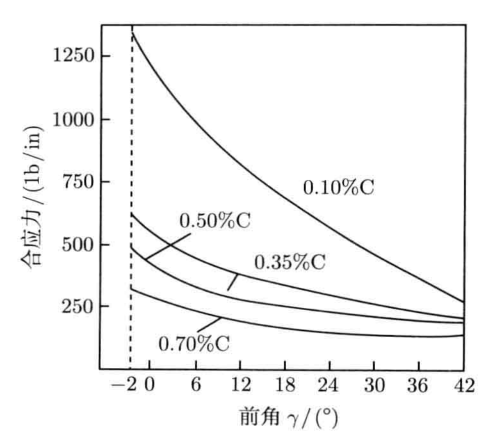


图 10.4　材料成分和前角对残余应力的影响

d=0.203mm, v=39.88cm/min

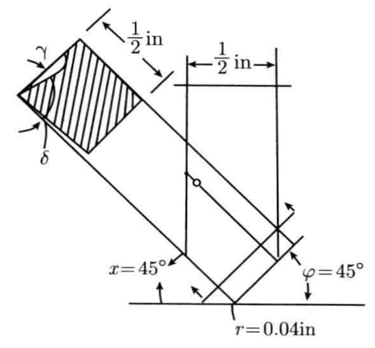


图 10.5　刨削 (切刃切削) 时的切削状态

(1in=2.54cm)

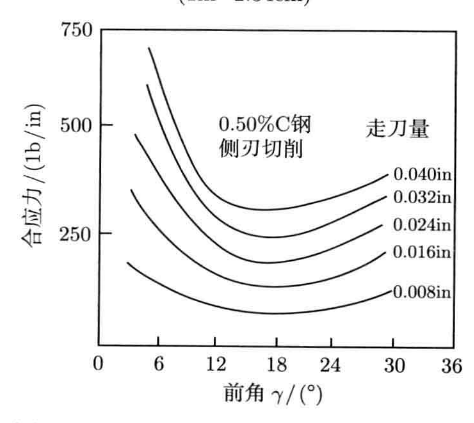


图 10.6　走刀量和前角对残余应力的影响

v=73.4cm/min，d=0.051cm

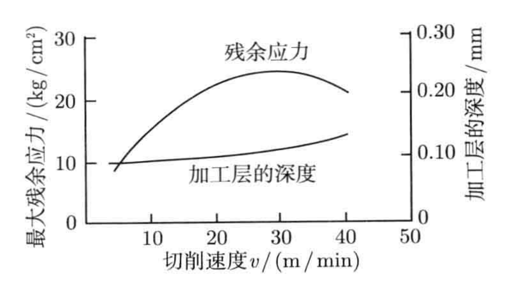


图 10.7 在成形切削时切削速度的影响

材料为低碳钢，切削深度为 0.50mm, 走刀量为 0.25mm, 刀具前角为 16°

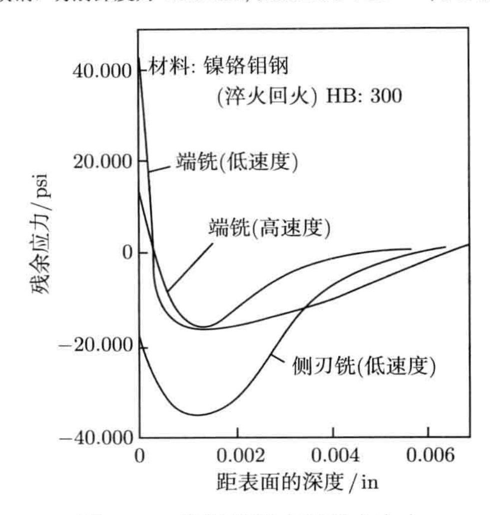


图 10.8 铣削所造成的残余应力

低速端铣 = 普通立铣，高速端铣 = 端面铣削，低速平面铣 = 侧刃铣削

10.2 磨削加工的残余应力

磨削产生残余应力的原因与切削相似。由于与一般切削相比其加工层厚度更薄，因此磨削残余应力的测定比较困难。图 10.9 是 Buhler 所做的最可靠的测定结果。它是在一定切削深度下，随进刀量变化的结果，磨削时用水冷却，这时表面的拉伸残余应力并不高。

Lather 和 Syhder 对合金钢的高碳 Mn 钢 (0.02%C,1.36%Mn,0.45%Cr,0.41%W) 退火材料磨削后的残余应力的测定结果如图 10.10 所示，它是在不同切削深度下的结果。其残余应力与图 10.9 一样，表面是拉应力，稍向内很快变成压应力，进一步向内部就变成拉应力。随着切削深度的增加，其表面的拉应力增加，内部的拉应力则增加不多。

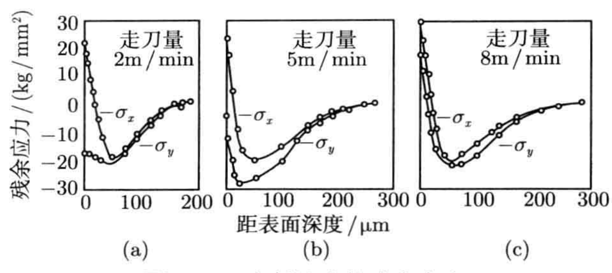


图 10.9　磨削造成的残余应力

材料：0.45%C 碳钢，砂轮：DLN69140，砂轮圆周速度 25m/s，切削深度 0.05mm，水冷，σ_x 和 σ_y 分别为磨削方向和垂直方向的应力

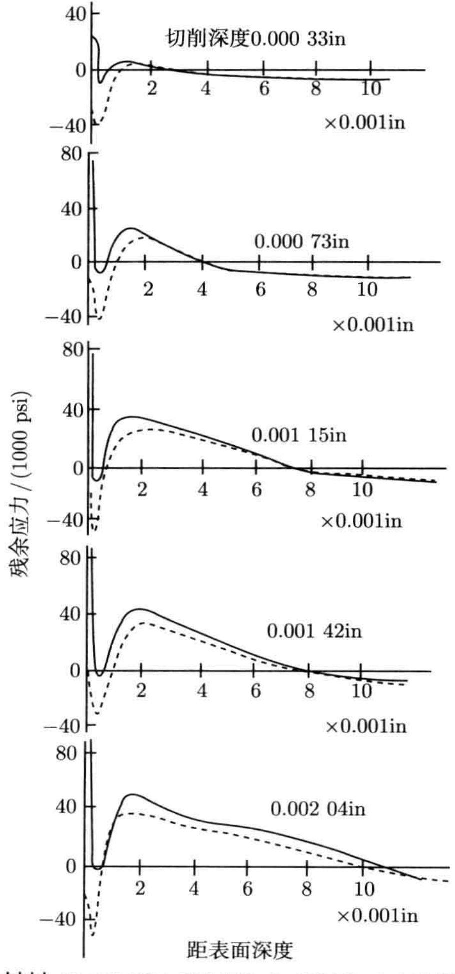


图 10.10　退火材料 (0.92%C,1.38%Mn,0.45%Cr,0.41%W) 的残余应力

砂轮圆周速度为 18 288m/min; 进刀量为 1524cm/min; —— σ_1 磨削方向; --- σ_2 与 σ_1 垂直的方向

Letner 对淬火回火成 HRC59 的合金钢 (1.0%C,1.25%Cr,0.19%V) 进行磨削实验的结果示于图 10.11 中。拉伸残余应力随切削深度增加而增加，这都是相同的，但应力分布不同于图 10.9 和图 10.10，这种分布还会因是否使用磨削液和磨削液的性能而变化。psi 为应力单位，1psi=6.8996×10^4Pa=0.070kg/cm^2。

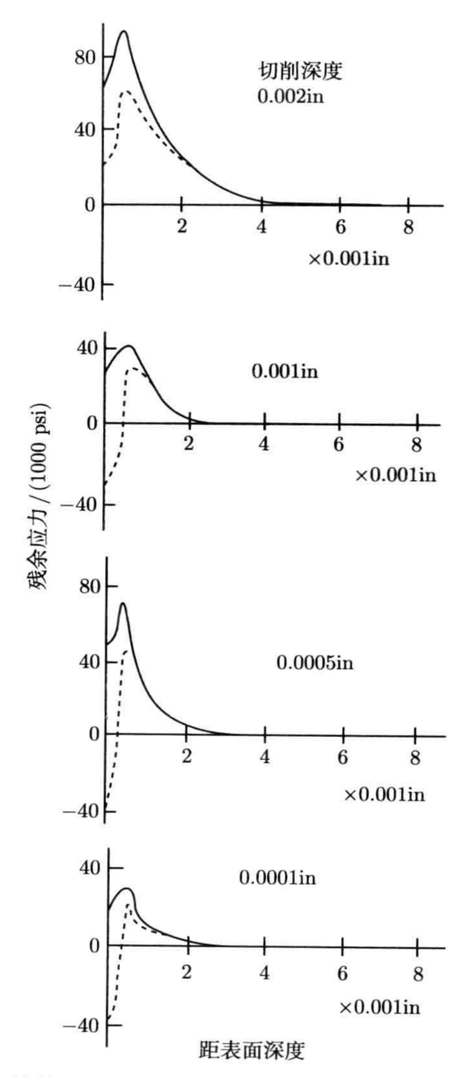


图 10.11 淬火材料 (1.01%C,1.25%Cr,0.19%V) 磨削所造成的残余应力

砂轮圆周速度为 18288m/min；磨削液体为水溶性油；—— σ_1 磨削方向；--- σ_2 与 σ_1 垂直的方向

10.3　棒材因拉拔、挤压所产生的残余应力

图 10.12 给出拉拔过程中棒材截面和应力状态。图右侧所示是棒材的轴向应力。在图示的虚线区域内，棒的轴线处、其他部位周向和径向承受着明显的压应力。作用到轴向的应力在模具入口处虽为零，但越往出口处拉应力越大。残余应力就是在这种应力作用下，由于截面内各处的不均匀形变产生的。从操作条件上看，模具圆角和断面收缩对残余应力是有影响的。这是由于在与模具相接触的部位附近，棒材的应力和形变状态会因上述条件而有所不同，从而影响到残余应力的产生。图 10.13 显示了这种影响的实验例子，它是用软质黄铜进行实验的结果。当断面收缩率为 20%左右时，表面可得到最大的拉应力。

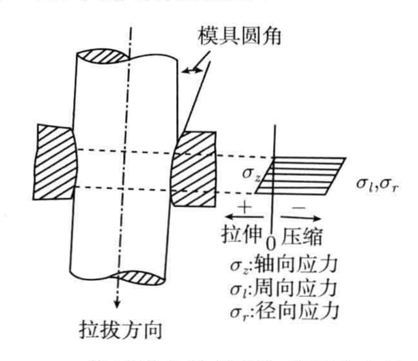


图 10.12　拉拔模的棒截面和截面中心的应力

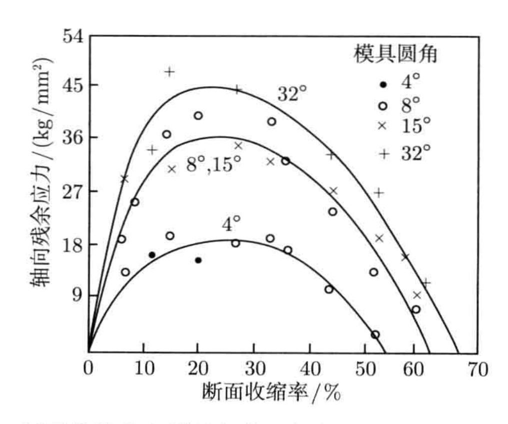


图 10.13　断面收缩率和模具角度对拉黄铜棒表面残余应力的影响

拉拔后呈现的应力分布一般分为如下三类。

(1) 表面是压应力，心部是拉应力的分布；

(2) 表面是拉应力，心部是压应力的分布，如图 10.14 所示的分布；

(3) 表面是拉应力，心部也是拉应力，而其中间是压应力分布，如图 10.15 所示。

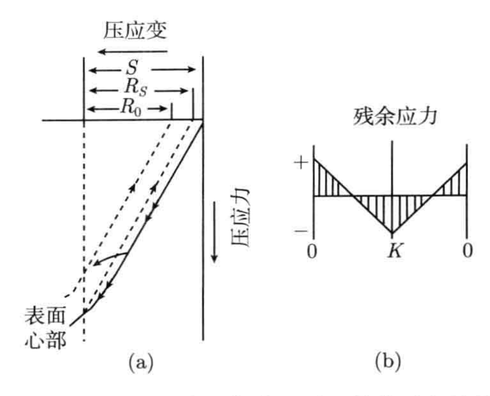


图 10.14 拉拔过程中，棒的全截面发生塑性变形时，其截面上从外表至心部的应变情况

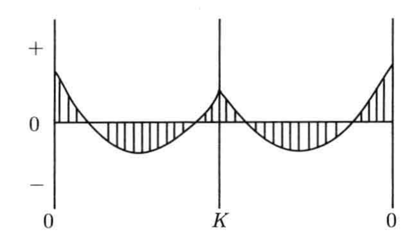


图 10.15 塑性变形未进行到心部时的残余应力分布

拉拔残余应力的各种影响因素有如下几点。

(1) 断面收缩率的影响。图 10.16 给出了低碳铬钢 (0.19%C,0.93%Mn,0.48%Cr) 用断面收缩率进行冷拔所显示的残余应力。断面收缩率小时，其应力分布表现为表面为压应力，心部为拉应力的 (1) 型；断面收缩率大时表现为表面为拉应力，心部为压应力的 (2) 型分布。应力分布类型在收缩率为 1%左右时发生反向，以后随收缩率的增加，在外表呈现大的拉伸残余应力。与此同时，轴向和周向残余应力的分布也有一定差别。

下面将给出低碳低合金钢 (0.19%C,0.93%Mn,0.48%Cr) 和黄铜棒材 (ϕ48.5mm) 拉拔到 10%的断面收缩率时，其断面收缩率对外表最大残余应力的影响，示于图 10.17。图中还标出表面硬度。当断面收缩率达到 10%时，看不到如图 10.13 那种断面收缩率在 20%以上是所出现拉伸残余应力的倾向，并且屈服强度高的钢材料比黄铜要显示出更高的残余应力。

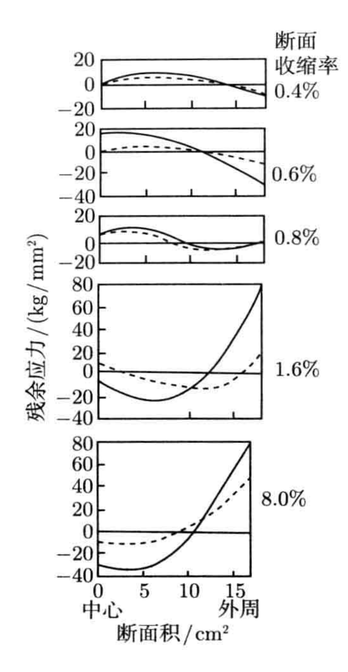


图 10.16 断面收缩率对冷拉棒材残余应力的影响

······ 周向应力；—— 轴向应力

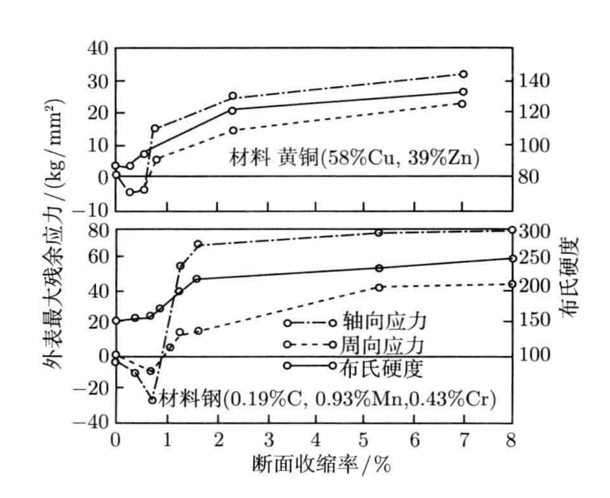


图 10.17 断面收缩率对冷拉材表面应力的影响

原材料直径 ϕ48.5mm

(2) 模具形状的影响。图 10.18 给出了四种形状的模具对黄铜拉拔成各个不同的断面收缩率后，测定它们的残余应力。当使用图中 IV 型模具时，由于它与棒材

的接触长度小，拉拔加工度也小，拉拔后所呈现出来的残余应力就小。若侧接触部分的大小根据图 10.13 的加工来考虑模具圆角的影响，则用 I 型和 III 型模具拉拔是有效的，且拉拔后的应力是大的。但从图 10.18 的结果可知，模具形状的这种变化对残余应力的影响，与断面收缩率的有效相比就是次要的了。

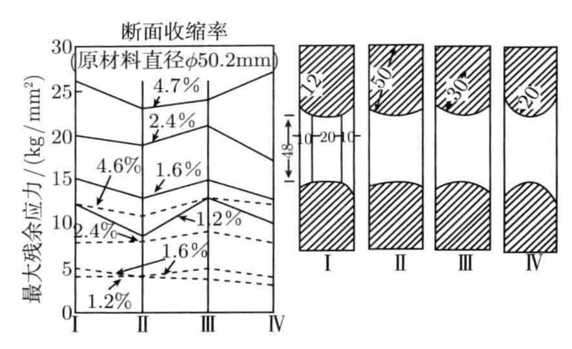


图 10.18　模具形状对拉拔棒外表残余应力的影响

材料：黄铜 (Cu58%Zn39%)，原材料直径 ϕ 为 50.2mm；—— 轴向应力；- - - - 周向应力

(3) 材料的影响。就材质造成的影响来说，一般材质越硬屈服应力越高，因此拉拔时，为了维持高的内应力状态，拉拔后就会产生大的残余应力。作为对应力分布的影响，硬度越高，在棒的中心进行塑性变形就越难，因此其残余应力的分布就越易呈现出表面是拉应力，心部也是拉应力，而其中间是压应力分布。

10.4　拉拔圆管产生的残余应力

圆管的拉拔可分为无芯棒拉管和除了模具外还用芯棒的有芯棒拉管。现分述如下。

1. 无芯棒拉管产生的残余应力

圆管拉拔时所产生的残余应力比棒拉拔的情况更为复杂些。圆管从模具内通过时，管的外周要受到来自模具的压缩力。图 10.19 给出了这种状况。在截面内，沿径向取出一细小区域，其外周 X 处将为压缩应力状态；在其稍内的部分，则有如箭头所示的周向压应力的作用。因此，当圆管从模具内通过时，由于其截面仅以外径减少的数量向中心逐渐收缩，这就相当于在内圆周受到如图 10.19 所示的等效的次生拉应力，从而产生趋向心部的拉应力状态。当通过模具后，由于外周的压应力和内部的次生拉应力消失，圆管将产生弹性回复。此期间，除了由于圆管内不均匀塑性变形所造成的状态外，这种弹性回复也将使外层的拉伸和内层的压缩残余应力大大增加。因此，无芯棒拉拔时所产生的残余应力是很大的。

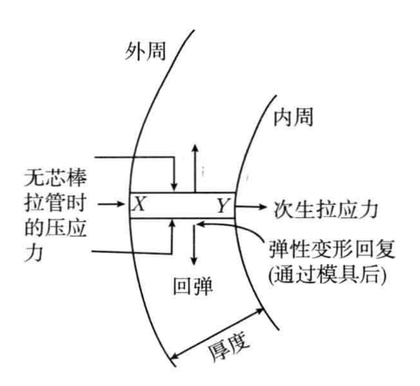


图 10.19　圆管无芯棒拉拔时的变形和应力

图 10.20 给出黄铜管用角度不同的模具，以各种断面收缩率进行无芯拉拔后残余应力的测定结果。显然，残余应力受模具圆角和断面收缩率的影响，随着断面收缩率增加，残余应力增加。把黄铜管截面收缩到各种外径尺寸，所求得的残余应力如图 10.21 所示。残余应力分布形式是简单的，轴向应力也具有同样的倾向。把图 10.21 各种情况下的最大拉伸残余应力与那时的 (内径缩小率 – 外径缩小率) 对应起来看，并得到如图 10.22 所示的明显的对应关系。把拉拔圆管的残余应力的测定结果与直径变化、壁厚的变化和真实截面的变化 (这三者是相互关联的) 联系起来，可对实验结果做出说明。

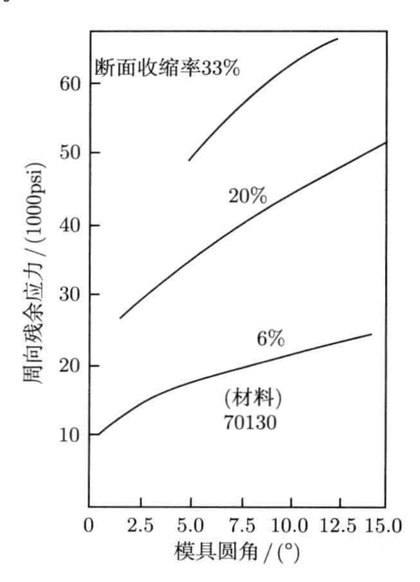


图 10.20　断面收缩率和模具圆角对无芯棒拉管残余应力的影响

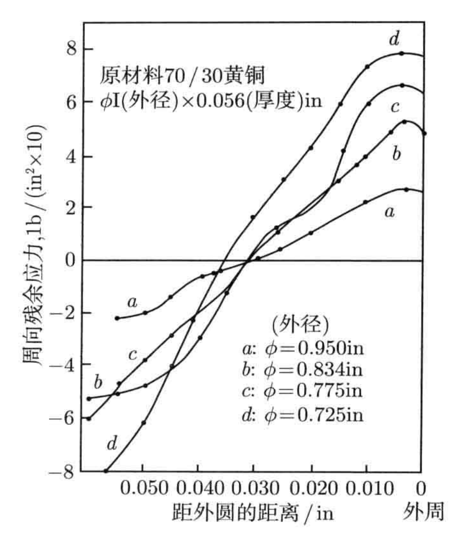


图 10.21 无芯棒冷拉管的残余应力

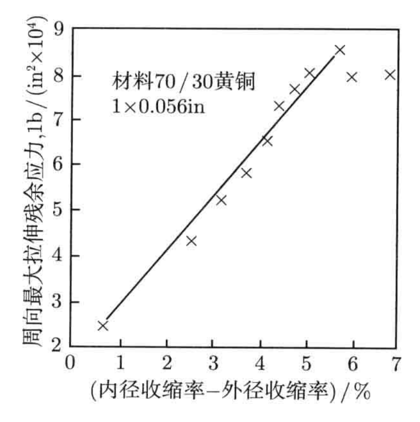


图 10.22 无芯棒冷拉管时，最大残余应力和圆管尺寸的变化

2. 有芯棒拉管产生的残余应力

有芯棒拉管比无芯棒拉管的情况更为复杂。为了避免研究的烦琐，暂时先把真实断面收缩率作为定值进行有芯棒拉管情况下的残余应力测定，其结果示于图 10.23。由图可见，在有芯棒拉管的情况下，轻度拉拔时，在外表产生压缩残余应力。如果根据此结果求其最大拉伸残余应力与 (内径缩小率 – 外径缩小率) 的关系，则可得到如图 10.24 那种明确的相互关系。

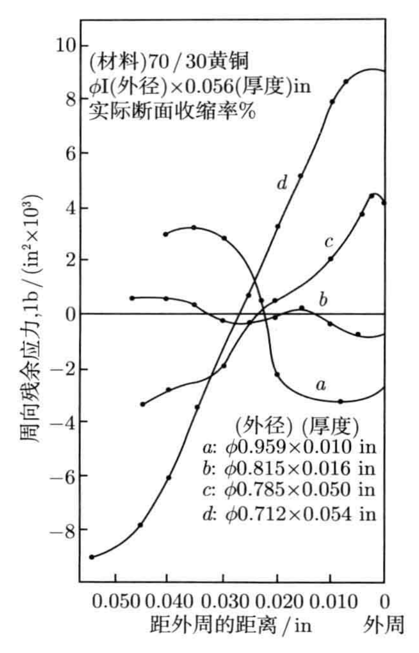


图 10.23　有芯棒冷拉圆管的残余应力

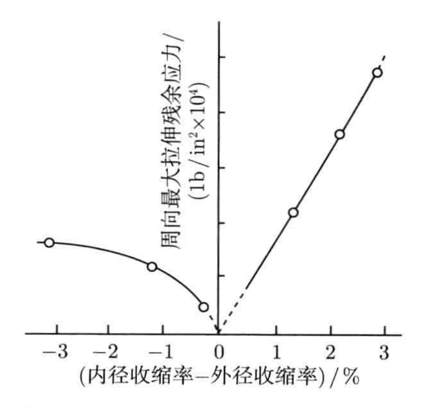


图 10.24　有芯棒冷拉时最大应力与圆管截面尺寸的变化的残余应力

10.5　冷轧产生的残余应力

10.5.1　冷轧产生残余应力的一些例子

板材冷轧的情况与前述的拉拔挤压相比，其作业的环境是动态的，而且均产生强烈的择尤取向，并随压下率的增加而越趋集中，不同的材质，特别是不同结构

(如 FCC、BCC、CPH 等)，这个的类型也可完全不同。因此，残余应力除了受压下率等操作条件的影响外，材质的差别也表现出很明显的影响。

由于织构对残余应力测定的强烈影响，直到目前为止，即使已建立了晶粒间交互作用的模型，但仍没有对轧制板材的残余应力作出系统测定和研究。下面仅举一个例子。

图 10.25 是对 0.056%C 低碳钢薄板，以 15.24m/min 的轧制速度、0.7%~6.2% 的压下率进行轧制后所求得的残余应力。轻度轧制时，在最外表面可得到压缩残余应力，但当压下率大时，这个部分便立即变成拉伸残余应力。截面内最大拉伸应力与压下率之间的关系如图 10.26 所示。它与拉拔的倾向一样。

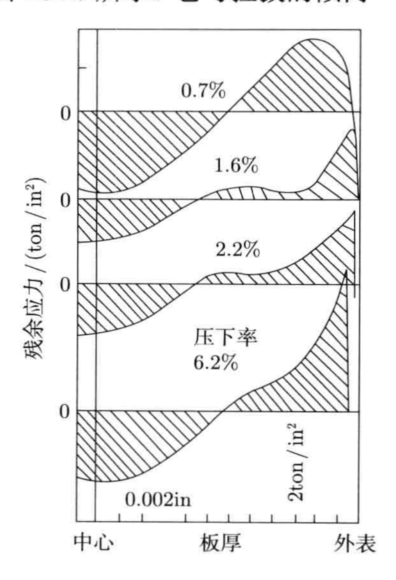


图 10.25 轧制软钢板 (0.056%C) 的残余应力的分布

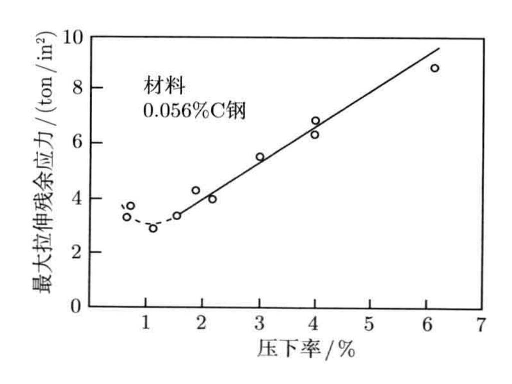


图 10.26 压下率对软钢板最大拉伸残余应力的影响

有关薄铜板的结果如图 10.27 所示，轧制铜板时，采用任何压下率，其外表面都是压缩残余应力，这一结果与钢板不同。但截面内最大拉伸残余应力与压下率的关系，却有着与图 10.26 所示的同样的倾向。正如图 10.28 所示那样，对铜合金板进行轧制时，其残余应力与压下率之间的关系已经比较清楚。

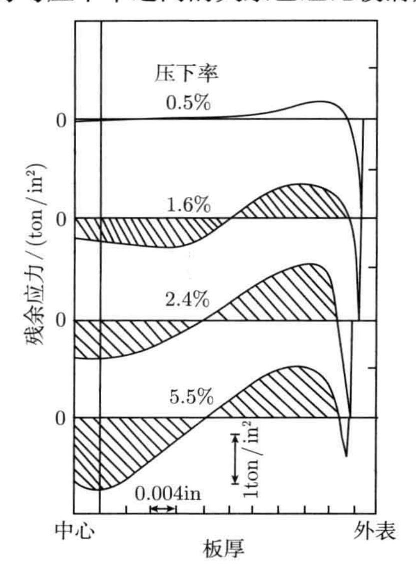


图 10.27　轧制钢板的残余应力分布

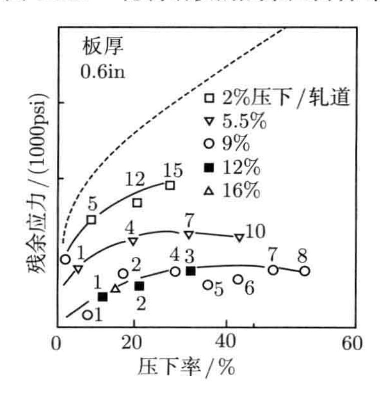


图 10.28　轧制铜合金板 (89%Cu 4%Sn 4%Zn) 的轧制残余应力

为了研究操作条件对截面最大拉伸残余应力的影响，把最大残余应力与屈服应力 (材料轧制后的测定值) 之比作为无量纲量，用板厚与接触长度的比值表示轧制条件，进行实际测量。图 10.29 给出了最大拉伸残余应力与轧制条件 $(t/l)^2$ 间的关系。研究结果表明，铝和铜材的实验结果两者一致，但钢材与有色金属材料结果不一致。显然，这些结果是可信的，因为铝和铜都属 FCC 结构，钢材多属 BCC 结构。

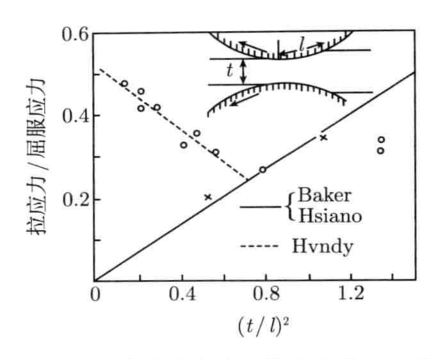


图 10.29 最大拉伸残余应力与轧制条件 $(t/l)^2$ 的关系

10.5.2 轧制板材残余应力分析的发展趋势

无论材料是 FCC、BCC，还是 CPH 结构，在轧制 (包括冷轧和热轧) 之后以及退火之后都会存在强烈织构，这是宏观应力测定中的典型的各向异性样品。尽管已在第 6 章介绍了各向异性材料应力分析技术，但在具体的实验技术上还存在不少问题，因此，直至现在，仍然没有对这类具有强烈织构样品的应力测定做出系统的研究。其发展趋势应包括如下内容。

(1) 合理使用各种晶粒交互作用模型。

(2) 针对典型的织构类型 (如 FCC 结构的 $\{111\}\langle 110\rangle$ 和 $\{100\}\langle 001\rangle$; BCC 结构的 $\{100\}\langle 011\rangle$; CPH 结构的 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 等) 进行系统的研究。

(3) 一般说来，轧制板材中宏观应力属三轴 (维) 状态，应采用 $\sin^2\psi$ 方法，而且应特别注意织构极图分布的对称性。另外，应该注意 φ 的选择，例如，$\{100\}\langle 001\rangle$ 或 $\{100\}\langle 011\rangle$ 织构，如果选定轧向为 $\varphi=0°$, 无论用 $\{hhh\}$ 衍射面，还是用 $\{h00\}$(或 $\{hh0\}$、或 $\{hhh\}$) 衍射面测定，选择 φ=0° 和 45°；如果 $\{111\}\langle 110\rangle$ 织构，还是用 $\{h00\}$(或 $\{hh0\}$、或 $\{hhh\}$) 衍射面测定，φ=0°、30°、60° 和 90° 都是重要的。

(4) 应力测定一般选择高度的衍射线，因此应选择$\{h00\}$、$\{hh0\}$、$\{hhh\}$的高级衍射，如 (600) 或 (800)、(440) 或 (660) 和 (333)(或 (444)、或 (666)) 等。

10.6 表面淬火处理的残余应力

为了提高材料的表面性能，可将零件表面进行硬化处理，常用的有冷作加工和表面热处理等方法。就热处理方法而言，有火焰淬火、高频淬火、渗碳淬火及表面氮化处理等，可根据零件使用状况和使用目的，采用适宜的方法。

1. 火焰淬火产生的残余应力

图 10.30 所示为 ϕ20mm 和 ϕ78mm 0.07%C 钢，在固定淬硬速度 (2.6mm) 下残余应力的测定结果。由此可见，直径小的外表层的应力值较内部稍低，外表硬化部分的面积比内部基体部分的面积大，又因为在淬火冷却过程中试样内外部的温度差较小，所以在淬火硬化层上将呈现出普通淬火时那种相变应力型分布的影响。ϕ78mm 的情况是一般常出现的情况。

各种直径试样的外表和心部的残余应力如图 10.31 所示。表面的残余压应力和

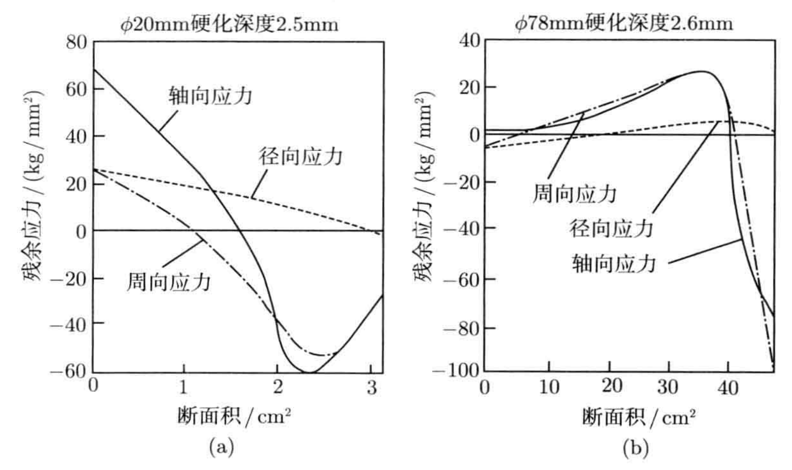


图 10.30　火焰淬火所产生的残余应力

材料：0.07%C 钢

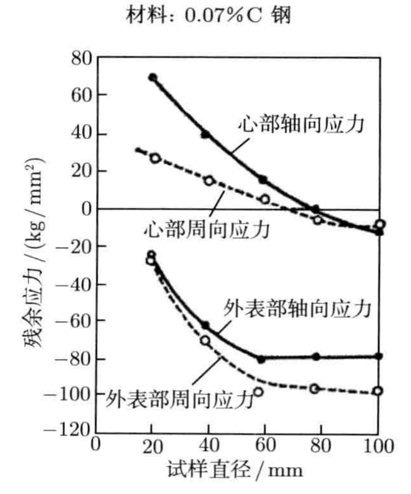


图 10.31　火焰淬火产生的残余应力

材料：0.97%碳钢；淬硬深度：2.4~2.8mm

心部的残余拉应力将随直径增加而减少。然而，当直径大到一定程度时，将在外表面和心部之间出现大的拉应力。

图 10.33 所示是淬硬深度与移动速度关系的一个例子，图 10.32 是移动速度为 80mm/min、100mm/min 和 160mm/min 时，火焰淬火的残余应力。因此，硬化速度越大，越与图 10.30 上试样直径小的分布情况相似；而当淬火速度小时，则与直径大的情况相似。所以说，其整体的应力分布受淬硬层的断面面积与整个断面面积

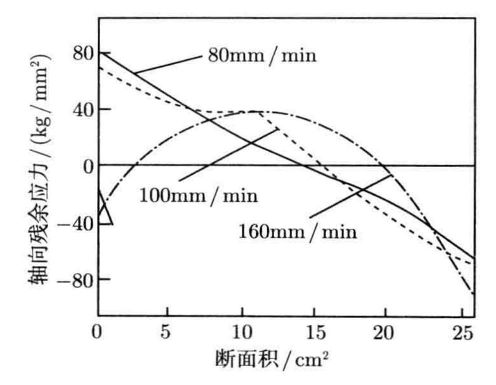


图 10.32 旋转移动火焰淬火产生的残余应力

0.50C%钢，ϕ50mm，水淬

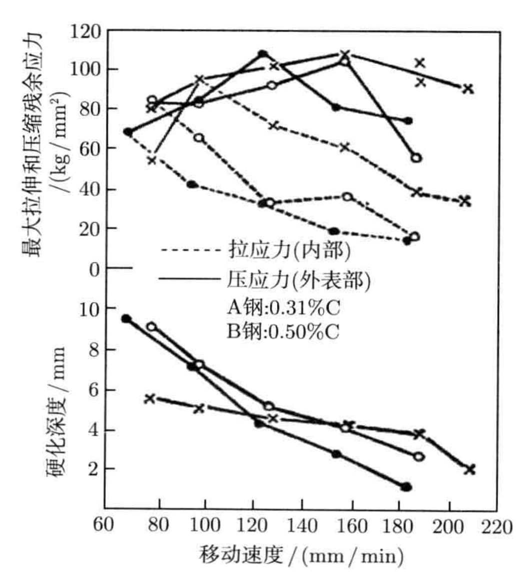


图 10.33 火焰淬火时淬硬度与试样断面内最高残余应力的关系

×—×A 钢 (ϕ45mm); ×- - -× 城市煤气火焰; O—OB 钢 (ϕ45mm); O- - -O 城市煤气火焰; ●—●B 钢 (ϕ45mm); ●- - -● 乙炔焰

之比的影响。图 10.33 给出了试样的淬硬速度与其断面内最大残余应力之间的关系。当外表的应力是最大压应力时，那么移动速度低，最大拉应力就出现在心部；移动速度大时，就出现在断面内的中间层部分。淬火深度从小逐渐增大，表面层的压缩残余应力增加，但当达到某一深度时应力出现最大值；其后表面的残余压应力将减少，这是由于淬硬层深时，表层下被加热到奥氏体区域的面积就大，急冷过程中相变应力分布发生的倾向就叠加于这部分之上的结果。这种倾向的影响作用与图 10.31 小直径的情况相同。断面内最高拉伸应力随淬火深度的变大而单纯地增加，这与图 10.31 小直径的情况相同。在断面内出现显著的拉应力，将给逐渐增加的淬火深度造成很大的障碍。

2. 高频淬火产生的残余应力

一般高频淬火广泛用于各种合金钢的淬硬处理。由于是快速加热，除了材料的成分外，淬火前的组织也对残余应力有影响。图 10.34 所示为 ϕ25mm 0.41%C、0.93%Cr 钢试样经高频淬火时，其淬硬深度对残余应力的影响。当淬硬深度从 1mm 增加到 4mm 时，外表的残余压应力将随之急剧减少。轴向残余应力虽也是同样的，但其值却较周向应力大，一般对各种条件的变化都很敏感。

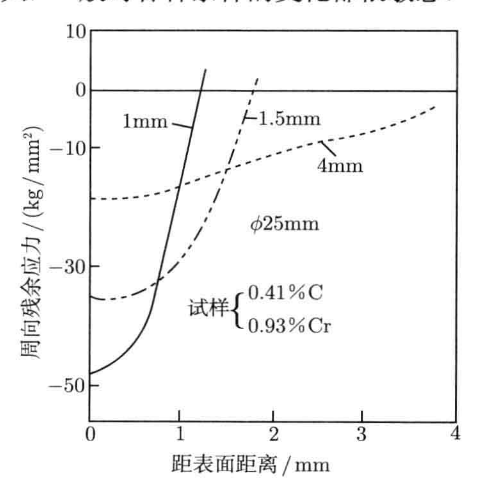


图 10.34　淬硬深度对高频淬火残余应力的影响

图 10.35 给出了两种原材料的预先材料对高频淬火残余应力影响的一个例子。碳钢 (图 10.35 下面一组曲线) 是正火及退火后通过淬火回火获得的细小的索氏体组织，合金钢 (图 10.35 上面一组曲线) 经退火及淬火回火也获得索氏体组织，这是在相同的条件下进行高频淬火后的测定结果。可见预先处理组织的影响是：得到均匀奥氏体组织后再淬火回火与仅是轧制状态的组织相比，碳钢外层的压缩残余应力前者将变小，而合金钢将变大。

含碳由 0.35%～0.54% 的各种碳钢和低合金钢以同样组织热处理后，进行高频淬火的残余应力如图 10.36 所示，它显示了各种材料对高频淬火残余应力的影响。

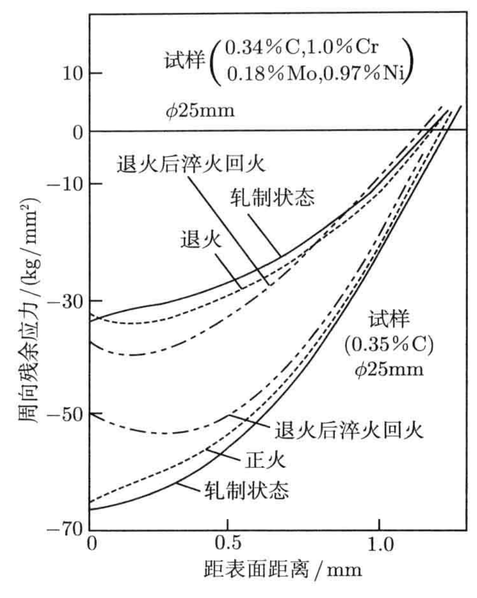


图 10.35 原材料的预处理对高频淬火残余应力的影响

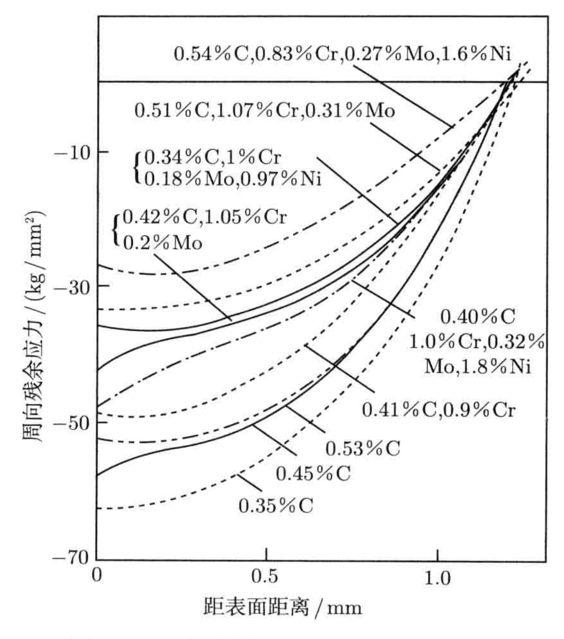


图 10.36 各种材料高频淬火的残余应力

这时淬硬深度较小，其产生的残余应力比较简单，并不像直径小、淬硬深度大时所看到的相变应力的叠加情况。

10.7　渗碳层和渗氮层中的残余应力

10.7.1　渗碳层中的残余应力

渗碳常常用于钢的表面硬化，其深度的变化与应用要求有关，典型的约 4mm，这是由于渗碳改变了近表面成分，图 10.37(a) 给出了这种变化。钢的点阵参数对碳成分的变化是敏感的，图 10.37(b) 给出了点阵应变随碳浓度的变化。图 10.38 给出了中子衍射和 X 射线衍射的测定结果。

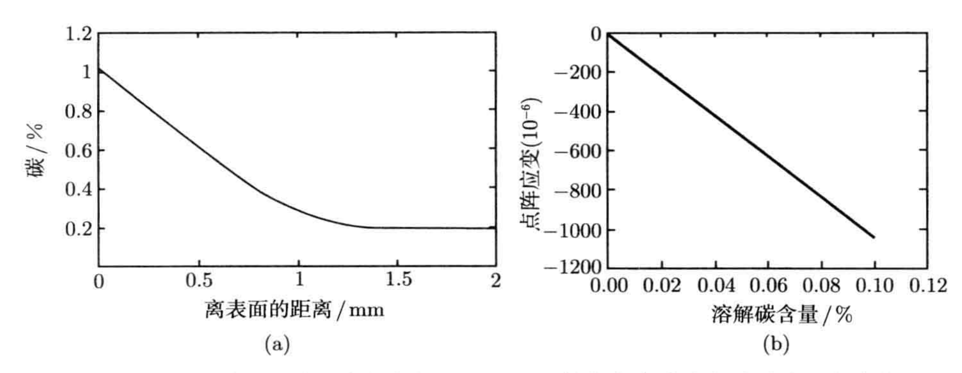


图 10.37　渗碳区碳含量随深度的变化 (a) 和引入的寄生点阵应变随碳含量的变化 (b)

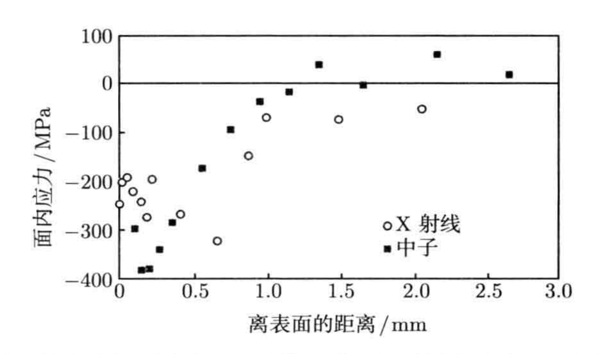


图 10.38　通过圆钢板渗碳层平面残余应力的变化，分别用中子和 X 射线衍射测得的结果

这里有两个假定，即平面内垂直于表面的应力为零和垂直于表面的应力梯度等于零。比较得知，在非常接近表面的区域 (0~50μm)，X 射线具有独特的优点；但在较大的深度，中子衍射能给出更多的信息，X 射线方法必须对样品作分步剥层分

步测试。

日本的山盛太郎和米谷茂将 S20C 和 SCr22 钢做成 ϕ8mm、ϕ10.3mm 和 ϕ15mm 的试样，渗碳深度设为 D(是从表面到含碳 0.6% 处的深度) 为 0.2mm、0.3mm、0.4mm、0.6mm、0.8mm 后，进行水淬并用 X 射线测定出其残余应力。图 10.39 即为其结果的一个例子。此例显示出，随着渗碳深度的增加，外表层的整个压应力本身的大小与渗碳层深度的大小无太大关系。由此可想到，对应于不同渗碳层深度的残余应力的产生状态将有各自不同的过程。

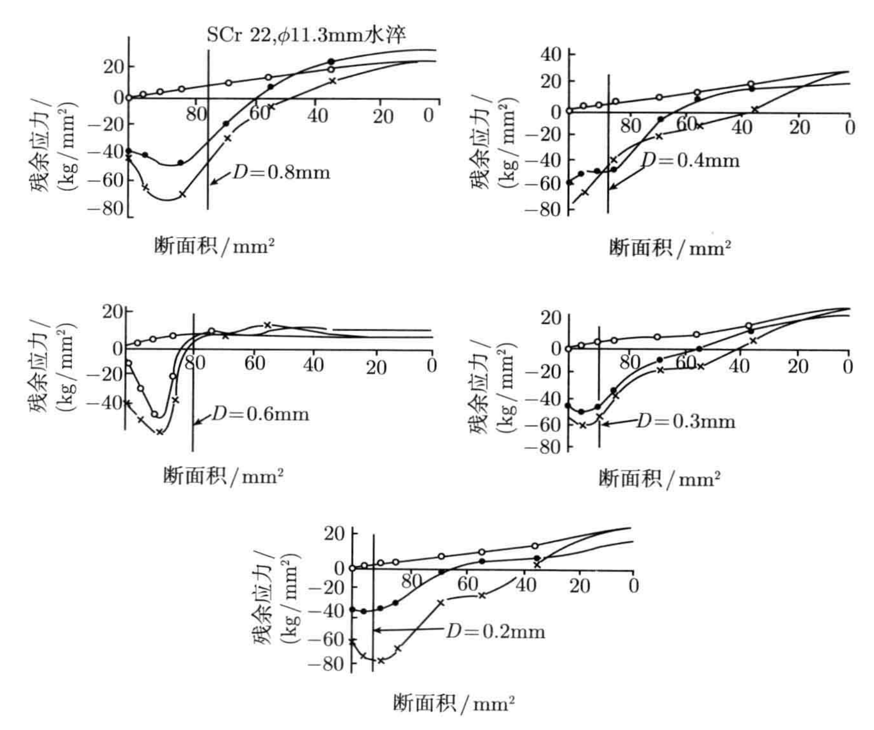


图 10.39　渗碳层深度对残余应力的影响

材料：SCr22，ϕ11.3mm，水淬，D：有效渗碳深度 (由表面到 0.6%C 的深度)；—●— 轴向应力；—○— 周向应力；—×— 径向应力

图 10.40 给出了 ϕ8mm 和 ϕ15mm 试样经淬火后的残余应力，显而易见，直径大小不同其外表层的残余应力状态就不同。这一影响比渗碳层深度的影响还明显。这是用于急冷时断面内冷却曲线的差异而造成，而且对残余应力状态也会产生很大的影响。

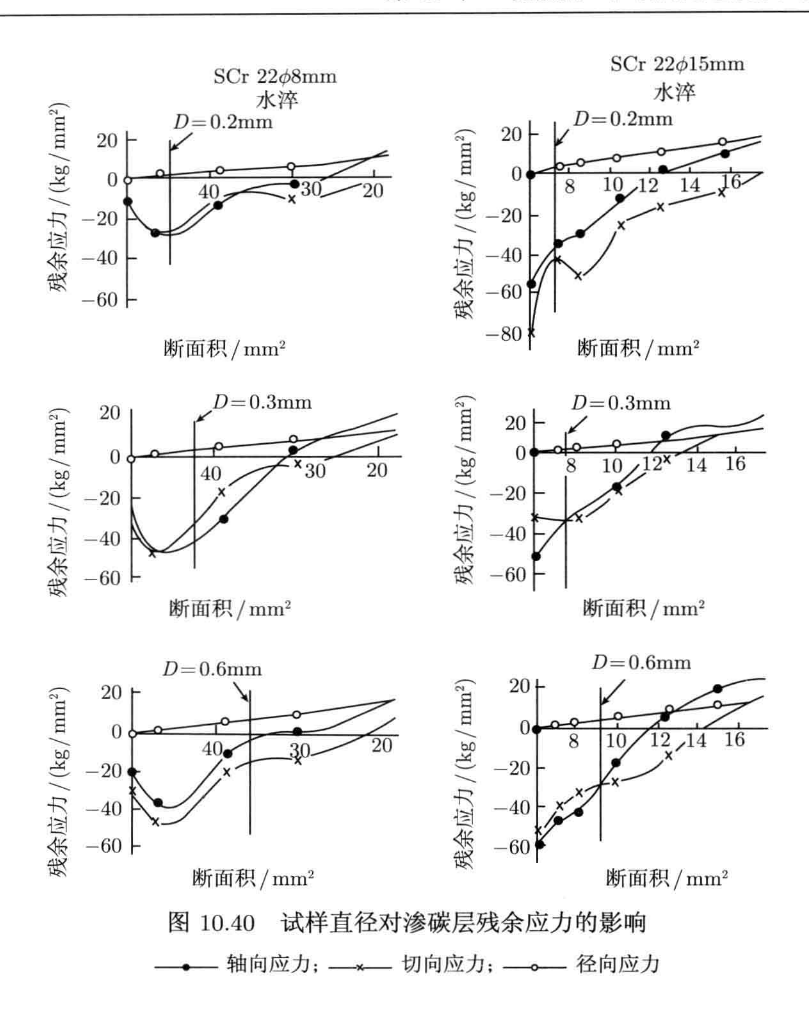


图 10.40　试样直径对渗碳层残余应力的影响

—●— 轴向应力；—×— 切向应力；—○— 径向应力

10.7.2　渗氮层中的残余应力

材料表面经氮化后，氮化层的比容及膨胀系数比基体部分大，膨胀系数的影响是基于冷却后比容增加，压缩残余应力产生的影响是次要的。氮化后的残余应力分布是外表层显示很大的压缩残余应力。图 10.41 所示的是碳钢 C45(0.45%C) 和合金钢 34CrAl6(0.34%C,1.1%Al, 1.4%Cr) 制成 ϕ20mm 的圆棒试样，经气体氮化和盐浴氮化后的残余应力。与合金钢相比，碳钢外表层附近所显示的残余压应力的最大值虽然较小，但是氮残余压应力区却一直蔓延到内部，这是由于氮的扩散深度比合金钢大所致。

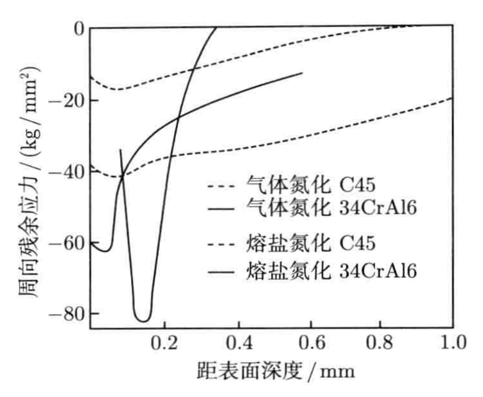


图 10.41 氮化所产生的残余应力

试样：ϕ20mm, 气体氮化，500~520°C, 20h 空冷；熔盐氮化：570 ℃，2h, 水冷

10.8 硬质合金后处理过程中残余应力

硬质合金的烧结一般在 1400 ℃以上进行，由于 WC 与 Co 之间热膨胀系数的差异，烧结结束后冷却到室温的过程中，两相之间会产生较大的热残余应力。而烧结后的硬质合金毛坯在用作切削刀具之前，一般还会经过喷砂 (丸) 处理、精加工 (磨削、电加工)、表面处理 (涂层、离子注入) 等后续加工和处理，以达到规定的外观、尺寸精度和使用性能要求。在这一系列后续加工工艺过程中，硬质合金中的残余应力会发生复杂的变化。

在硬质合金领域, 目前喷砂 (丸) 处理主要用于可转位刀片的钝化、普通产品的表面清理以及表面强化处理等。在硬质合金喷砂 (丸) 处理过程中, 喷丸介质喷射到合金表面上, 引起合金表层产生局部塑形变形而出现残余压应力。残余压应力的大小与介质大小、喷射压力、喷射时间等因素有关。

采用 X 射线衍射法分析了 WC 相和 Co 相中的残余应力。图 10.42 为 WC 和 Co 相中残余应力在硬质合金产品在从表面到内部的深度范围上的分布。由此可见，在所研究的表层深度范围内，WC 相中的残余应力在 −300~−500 MPa 变化 (书中残余应力值前的 “−” 和 “+” 分别表示压应力与拉应力)，而 Co 相中的残余应力为拉应力，在 +600 MPa 左右。

测定了从室温到 1156° 过程中 WC 相中的残余应力 (图 10.43)，而 Co 相中的残余应力可根据应力平衡公式 (10.1) 得到。

$$f_{\mathrm{WC}}\sigma_{\mathrm{WC}} + f_{\mathrm{Co}}\sigma_{\mathrm{Co}} = 0 \tag{10.1}$$

式中，f_{WC} 和 f_{Co} 分别为 WC 和 Co 的体积分数，σ_{WC} 和 σ_{Co} 分别为 WC 和 Co

相的应力，$f_{WC} + f_{Co} = 1$。WC 相与 Co 相的残余应力如表 10.1 所示。由此可见，随 Co 含量增加，WC 相中的残余应力增加；对于 Co 含量一定的 WC-Co 硬质合金，WC 相的压应力随 WC 粒度的增大而增加，这种变化在 WC-49wt%Co 硬质合金中最明显，随 WC 粒度从 5μm 降低到 0.5μm，WC 相中的压应力从 −440MPa 增加到 −1137MPa.

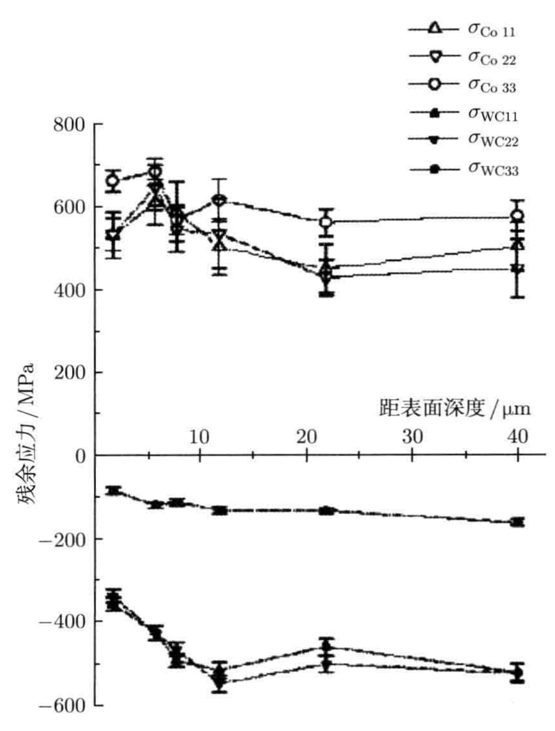


图 10.42　WC 与 Co 相中的残余应力在硬质合金中由表面到内部的深度范围上的分布

表 10.1　不同 Co 含量和 WC 粒度的硬质合金中 WC 相和 Co 相的残余应力

WC 粒度	Co 含量		σ_{WC}/MPa		σ_{Co}/MPa
	wt%	vol%	平均值	标准误差	
粗颗粒	10	16.4	−290	65	+1479
	20	30.6	−383	66	+869
	40	54.0	−440	83	+674
中颗粒	10	6.4	−381	65	+1944
	20	30.6	−548	68	+1243
	40	54.0	−593	87	+504
细颗粒	10	16.4	−423	65	+2158
	20	30.6	−662	66	+1501
	40	54.0	−863	85	+733

续表

WC 粒度	Co 含量		σ_{WC}/MPa		σ_{Co}/MPa
	wt%	vol%	平均值	标准误差	
超细颗粒	10	16.4	−514	65	+2622
	20	30.6	−755	65	+1712
	40	54.0	−1137	91	+967

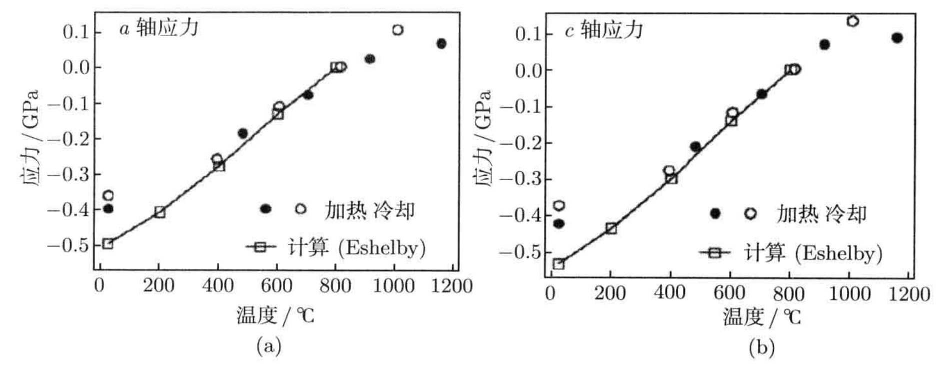


图 10.43 WC 相中的残余应力随温度的变化

(a) a 轴应力; (b)c 轴应力

采用中子衍射法测定了从室温到 1156 ℃过程中 WC 相中的残余应力 (图 10.43)，而 Co 相中的残余应力根据应力平衡公式 (10.1) 进行计算。结果表明，WC 相在室温下存在 −400MPa 的压应力，并且随温度升高而降低，在 800 ℃压应力降低到 0; Co 相存在 +1850 MPa 的拉应力，也随温度升高而降低，在 800 ℃后开始增加，这与 W 在 Co 中的溶解有关。

杜海燕采用 4848W 湿式喷砂机，将直径约为 0.5 mm 的硬质微球连同介质 (水) 一起以 0.05~0.65 MPa 的压力喷向 YG8 试样表面，试样尺寸为 5.0 mm × 5.0 mm × 30 mm，喷射区的直径大于试样的宽度，喷射处理时间在 0.5~4 min，喷嘴与工件表面法线成 15° 角，喷嘴至工件距离为 50 mm。通过 X 射线衍射法对不同喷射条件处理的合金表面残余应力及其深度分布进行了分析，并研究了残余应力对力学性能的影响。结果表明，湿法喷丸处理在硬质合金表层内产生残余压应力，喷射压力和喷射时间对残余应力及分布有显著影响，该应力及分布有利于材料性能的提高。在不同湿法喷丸处理条件下 YG8 硬质合金的残余应力与力学性能如表 10.2 所示。由此可见，在喷射压力为 0.5 MPa、喷射时间为 2min 的条件下，硬质合金的抗弯强度提高约 11%，洛氏硬度为 89.64 HRA，磨损量减少 36%。

表 10.2　不同湿法喷丸处理条件下 YG8 硬质合金的残余应力与力学性能

处理条件 压力/MPa	处理条件 时间/min	抗弯强度/MPa	硬度 HRA	磨损量/mm^3	表面压应力/MPa
0	0	1861.2	89.10	0.027	−305.5
0.3	0.5	1901.4	89.15	0.027	−667.2
0.3	2	1991.5	89.60	0.019	−1023.6
0.3	4	2010.8	89.59	0.020	−1105.5
0.3	0.5	7963.6	89.45	0.024	−816.9
0.5	2	2065.9	89.68	0.017	−1142.7
0.5	4	2047.3	89.64	0.015	−1070.8

10.9　ZrO_2 热障涂层残余应力分析

ZrO_2 试样用离子喷涂设备进行等离子喷涂，基体材料为表面经喷砂预处理的 Ni 基高温合金，尺寸为 25mm ×10mm，喷涂前用 Ar 气将 Ni 基高温合金表面吹净，以提高涂层与基体间的结合强度。喷涂材料选用纳米 ZrO_2 组装的喂料，定剂 Y_2O_3 的摩尔分数分别为 3%和 5%，原始粒径为 30~70nm，喷涂后粒径为 45~90μm，涂层厚度为 1mm 左右。

利用 X2350A 型 X 射线应力仪对试样进行 X 射线衍射分析，其管电压为 22kV，管电流为 6mA，准直管直径小于 2mm，阶梯扫描步进角 0.1°，时间常数 1s，扫描起始角及终止角分别为 170° 和 150°，侧倾角 $\varPsi$ 分别取 0°、15°、25° 和 45°，用铬靶 K_α 特征辐射。

图 10.44 为 Ni 基高温合金基体表面经喷砂处理后的残余应力。基体表面在 0°、45° 和 90° 方向残余应力表现为压应力，其平均值为 −18 411MPa。图 10.45 为涂层表面残余力，ZrO_2 涂层表面残余应力在 0°、45° 和 90° 方向均为拉应力，其平均值为 17 912MPa。

用 NEL-2500A 轴向快速流动工业 CO_2 激光器进行淬火处理，其工艺参数: 功率 1000~1500W，扫描速度 5mm/s，光斑尺寸小于 3mm，处理时 Ar 气保护。其试验结果如图 10.46 所示。随着扫描速度和光斑直径的增加，涂层残余压应力逐渐减小。这是由于扫描速度和光斑直径增大，涂层吸收的能量就越少，即激光功率密度减小表现为涂层残余压应力减小。

ZrO_2 涂层经激光热处理后涂层表面残余应力均表现为压应力，这是由于涂层材料在激光冲击波作用下经受了激烈的塑性变形过程，其组织发生明显的细化现象，产生了相变机理，而热处理过程中由于急剧冷却也产生了奥氏体向马氏体转变，引起材料体积变化，其结果表现为涂层产生了残余压应力。

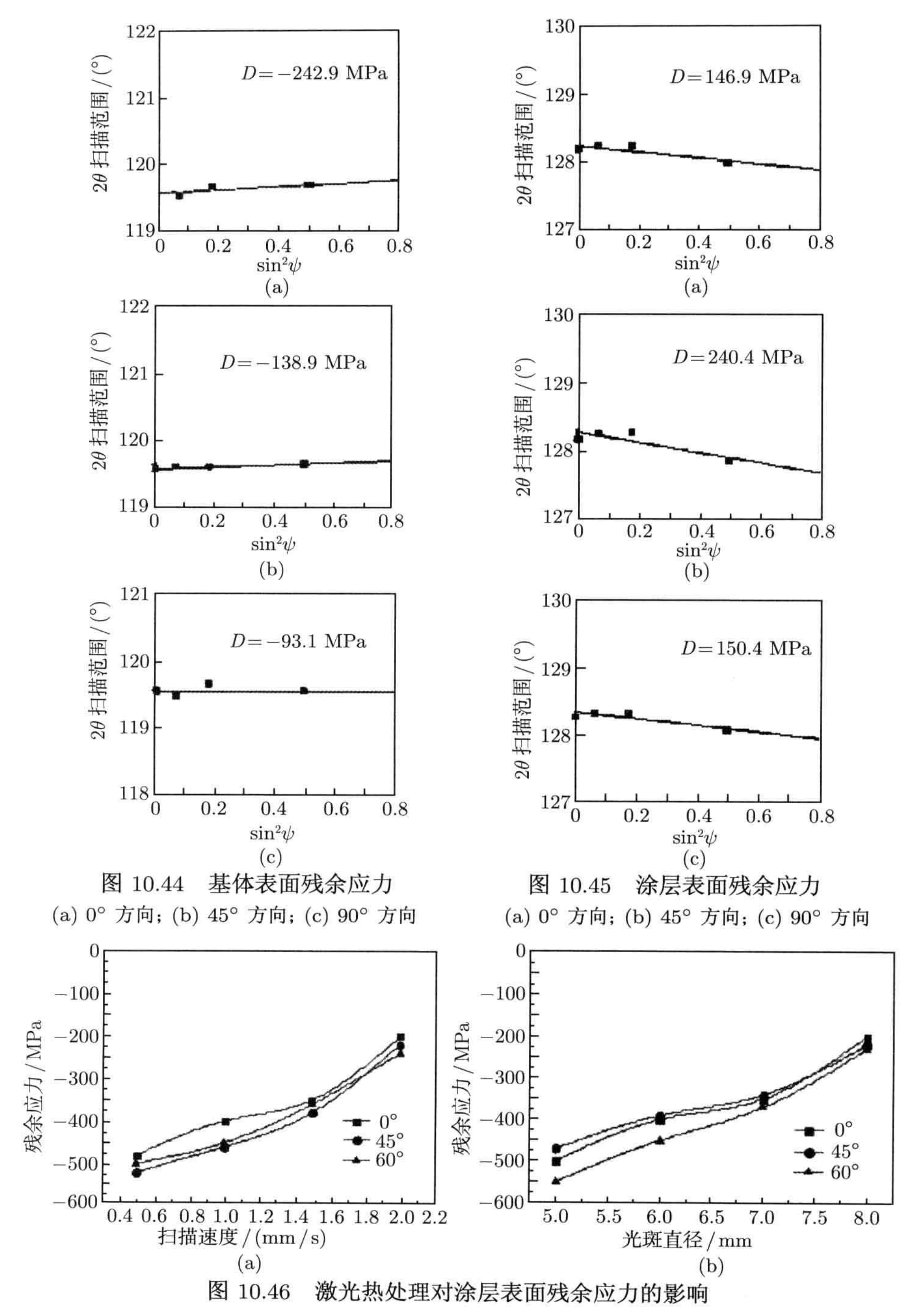


图 10.44　基体表面残余应力

(a) 0° 方向；(b) 45° 方向；(c) 90° 方向

图 10.45　涂层表面残余应力

(a) 0° 方向；(b) 45° 方向；(c) 90° 方向

图 10.46　激光热处理对涂层表面残余应力的影响

(a) 激光扫描速度与残余应力关系；(b) 激光光斑直径与残余应力关系

10.10　电镀产生的应力

电镀时产生的残余应力又称电应力，它是指在基体金属上逐层电积上去的覆盖部分中的残余应力，当电镀层极薄时，电镀残余应力在镀层内的分布被视为均匀一致。这种残余应力将因镀覆金属不同而不同，图 10.47 给出了镀层金属熔点与镀层中应力的关系。比如，镀铑时镀层内测试 70kg/mm^2 的拉应力，而镀隔时却是压应力。镀层应力除受镀层金属的熔点影响外，还受基体金属种类、基体金属组织、电镀时的电流密度及变动、温度、电镀液和电镀液的 pH、有机添加物等因素的影响。

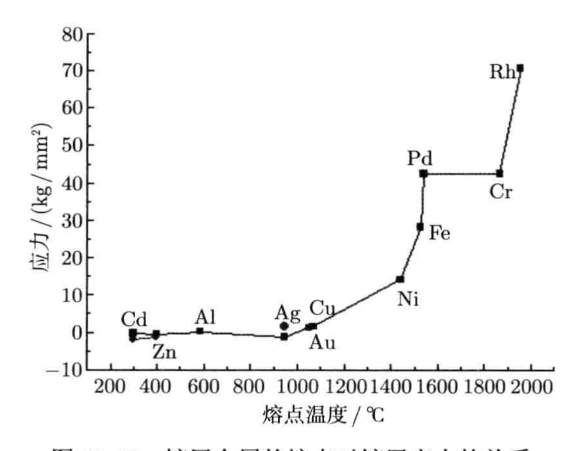


图 10.47　镀层金属的熔点对镀层应力的关系

图 10.48 给出了电镀液温度对镀铬层残余应力的影响。电镀液的温度对残余应力的影响比电流密度的影响更显著。温度的影响还与镀层厚度和电流密度有关，因此温度的影响是复杂的。一般是温度高残余应力低，但镀铬却有所不同，电镀层薄时，在某特定的温度范围会因电流密度增加而发生波动；电镀层厚时，一般是随温度增加应力增加。

电镀金属的组织是受阴极薄膜的酸碱度制约的，也就是依赖于电镀液的 pH。图 10.49 是研究电镀液 pH 的影响的一个实验例子。其中电镀液 1：$NiSO_4{\cdot}7H_2O$ 100g，$(NH_4)SO_4$ 20g，KCl 10g/L；电镀液 2：$NiSO_4{\cdot}7H_2O$ 240g，H_3OB_3 30g，KCl 20g/L；电镀温度为 35°C，电流密度为 71A/cm^2。由此可见，pH 的影响因电镀液不同而不同。当电镀层相当厚时，上述应力在镀层均匀分布的说法不成立。洪波和姜传海等测定了 Ni-P 非晶基体上电沉积铜薄膜中的内应力及其电沉积条件的影响，图 10.50(a) 和图 10.50(b) 分别给出低电流 (2A/dm^2) 和不同电流密度下电镀铜薄膜中内应力与薄膜厚度的关系曲线。

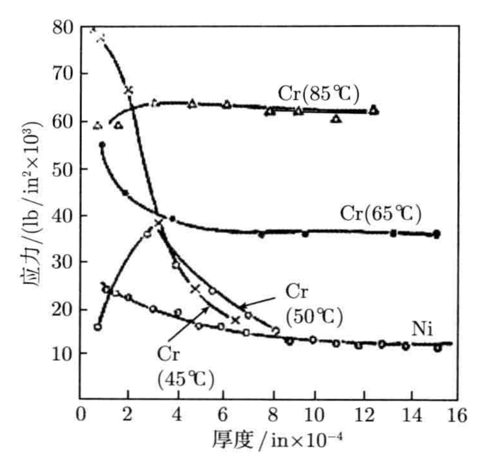


图 10.48 电镀液温度对镀铬层和镀镍层残余应力的影响

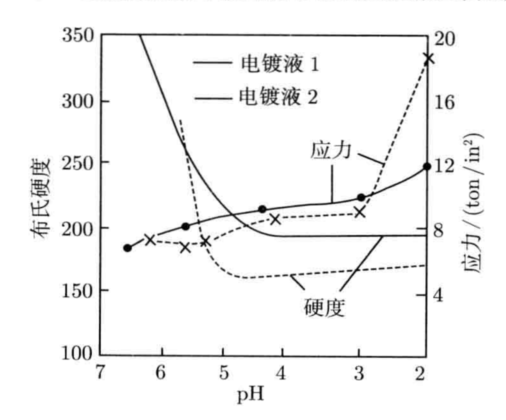


图 10.49 电镀液和 pH 对镍镀层残余应力的影响

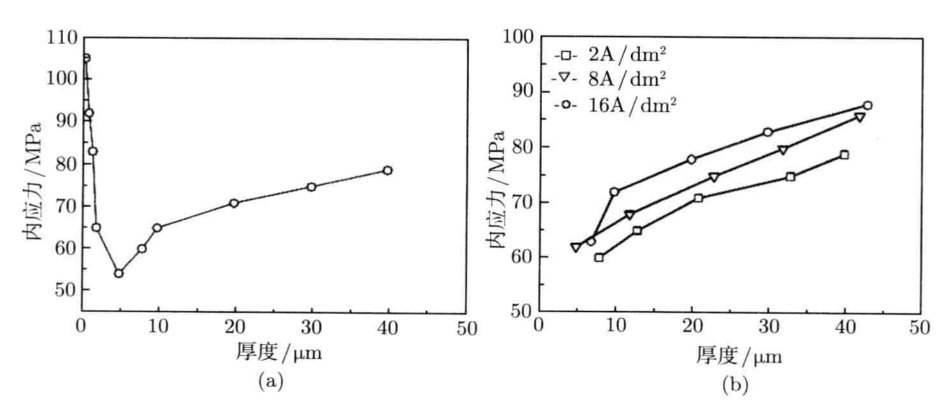


图 10.50 低电流 ($2A/dm^2$) 铜薄膜内应力与薄膜厚度的关系 (a) 和不同电流密度下内应力与厚度的关系 (b)

由图 10.50(a) 可见，当薄膜较薄时，电沉积铜薄膜的内应力随薄膜厚度增加而减少；当薄膜厚度较大时，内应力随厚度增加而增加。分析不同厚度铜薄膜内应力的形成机理可知，在结晶初期，由于薄膜与基体间晶格差异较大，造成较大的界面应力，而此时生长应力较小。随薄膜厚度的增加，界面错配对薄膜内应力的影响逐渐减小，所以薄膜的内应力随薄膜厚度增加而减小。此外，生长应力与薄膜厚度成正比，随薄膜厚度的增加，薄膜生长应力逐渐增大，当薄膜较厚时，薄膜内应力随厚度增加而增大。

图 10.50 给出了电沉积时的电流密度与薄膜内应力的关系。由此可见，随电流密度增加薄膜内应力增加。薄膜中存在的各种缺陷是薄膜内应力产生的主要原因，电流密度的提高大大增加了铜薄膜的沉积速率，从而导致薄膜内缺陷的增加，所以电流密度的升高将会导致薄膜内应力的增加。

至于铜薄膜显示张应力，可解释如下：①薄膜与基体的晶体结构有较大差别，因晶格失配而产生内应力；②薄膜在结晶过程中，由于原子的扩散使晶格缺陷消失，薄膜产生收缩，从而形成张应力；③在薄膜生长过程中，晶粒结合时，因表面能作用形成的压缩状态得到松弛，晶粒长大而产生张应力。

参 考 文 献

本山盛太郎，米谷茂. 1961. 日本金属学会志，33：104, 109, 115.

杜海燕，杨晶，孙景，等. 2007. 湿法喷丸处理 YG8 合金表面残余应力分析及对性能的影响. 粉末冶金技术，25(1)：13–16.

洪波. 2008. 电沉积铜薄膜中织构与内应力研究. 上海交通大学博士学位论文.

孔德军, 张永康, 朱伟, 等. 2008. ZrO_2 热障涂层残余应力分析. 热处理学报，29(1)：128–132.

李昀泽，李进瀛. 1994. 轧制不锈钢板残余应力测定. 水利电力机械，5：43–47.

刘永胜，赵增荣，徐岩，等. 2000. 板材冷轧残余应力的有限元分析. 河北冶金，2：20–24.

陆君雄. 热轧控冷钢板残余应力的研究. 柳钢科技，4: 31–36.

米谷茂. 1957. 残余应力的产生和对策. 1983. 朱荆璞，邵会孟, 译. 北京：机械工业出版社.

孙建中. 1998. X 射线法测定预拉伸铝合金板材表面残余应力. 轻金属，6：51–53.

杨梅, 郭智兴, 熊计, 等. 2010. 硬质合金后处理中的残余应力研究. 硬质合金，27(5)：274–280.

张雅琴, 何宗霖. 2009. X 射线衍射法测量冷轧带钢残余应力. 太原科技大学学报, 30(1)：44–47.

第 11 章　焊接残余应力测定和对策

11.1　引　言

11.1.1　焊接方法分类

1. 什么是钎焊？钎焊是如何分类的？钎焊的接头形式有何特点？

钎焊是利用熔点比母材低的金属作为钎料，加热后，钎料熔化，焊件不熔化，利用液态钎料润湿母材，填充接头间隙并与母材相互扩散，从而将焊件牢固的连接在一起。根据钎料熔点的不同，可将钎焊分为软钎焊和硬钎焊。

(1) 软钎焊：软钎焊的钎料熔点低于 450 ℃，接头强度较低 (小于 70 MPa)。

(2) 硬钎焊：硬钎焊的钎料熔点高于 450 ℃，接头强度较高 (大于 200 MPa)。

钎焊接头的承载能力与接头连接面大小有关。因此，钎焊一般采用搭接接头和套件镶接，以弥补钎焊强度的不足。

2. 电弧焊的分类有哪些，有什么优点？

利用电弧作为热源的熔焊方法，称为电弧焊，可分为手工电弧焊、埋弧自动焊和气体保护焊等三种。手工自动焊的最大优点是设备简单、应用灵活方便、适用面广，可焊接各种焊接位置和直缝、环缝及各种曲线焊缝，尤其适用于操作不变的场合和短小焊缝的焊接；埋弧自动焊具有生产率高、焊缝质量好、劳动条件好等特点；气体保护焊具有保护效果好、电弧稳定、热量集中等特点。

3. 焊条电弧焊时，低碳钢焊接接头的组成、各区域金属的组织与性能有何特点？

(1) 焊接接头由焊缝金属和热影响区组成。①焊缝金属：焊接加热时，焊缝处的温度在液相线以上，母材与填充金属形成共同熔池，冷凝后成为铸态组织。在冷却过程中，液态金属自熔合区向焊缝的中心方向结晶，形成柱状晶组织。由于焊条芯及药皮在焊接过程中具有合金化作用，焊缝金属的化学成分往往优于母材，只要焊条和焊接工艺参数选择合理，焊缝金属的强度一般不低于母材强度。②热影响区：在焊接过程中，焊缝两侧金属因焊接热作用而产生组织和性能变化的区域。

(2) 低碳钢的热影响区分为熔合区、过热区、正火区和部分相变区。①熔合区：位于焊缝与基本金属之间，部分金属焙化部分未熔，也称半熔化区，加热温度为

1490~1530 ℃。此区成分及组织极不均匀，强度下降，塑性很差，是产生裂纹及局部脆性破坏的发源地。②过热区：紧靠着熔合区，加热温度为 1100~1490 ℃。由于温度大大超过 Ac3，奥氏体晶粒急剧长大，形成过热组织，使塑性大大降低，冲击韧性值下降 25%~75%。③正火区：加热温度为 850~1100 ℃，属于正常的正火加热温度范围。冷却后得到均匀细小的铁素体和珠光体组织，力学性能优于母材。④部分相变区：加热温度为 727~850 ℃。只有部分组织发生转变，冷却后组织不均匀，力学性能较差。

4. 什么是电阻焊？电阻焊分为哪几种类型，分别用于何种场合？

电阻焊是利用电流通过工件及焊接接触面间所产生的电阻热将焊件加热至塑性或局部熔化状态，再施加压力形成焊接接头的焊接方法。电阻焊分为点焊、缝焊和对焊三种形式。

(1) 点焊：将焊件压紧在两个柱状电极之间，通电加热，使焊件在接触处熔化形成熔核，然后断电，并在压力下凝固结晶，形成组织致密的焊点。点焊适用于焊接 4 mm 以下的薄板 (搭接) 和钢筋，广泛用于汽车、飞机、电子、仪表和日常生活用品的生产。

(2) 缝焊：缝焊与点焊相似，所不同的是用旋转的盘状电极代替柱状电极。叠合的工件在圆盘间受压通电，并随圆盘的转动而送进，形成连续焊缝。缝焊适宜于焊接厚度在 3 mm 以下的薄板搭接，主要应用于生产密封性容器和管道等。

(3) 对焊：根据焊接工艺过程不同，对焊可分为电阻对焊和闪光对焊。①电阻对焊：焊接过程是先施加顶锻压力 (10~15 MPa) 使工件接头紧密接触；通电加热至塑性状态；然后施加顶锻压力 (30~50 MPa)，同时断电，使焊件接触处在压力下产生塑性变形而焊合。电阻对焊操作简便，接头外形光滑，但对焊件端面加工和清理要求较高，否则会造成接触面加热不均匀，产生氧化物夹杂、焊不透等缺陷，影响焊接质量。因此，电阻对焊一般只用于焊接直径小于 20 mm、截面简单和受力不大的工件。②闪光对焊：焊接过程是先通电使两焊件轻微接触，由于焊件表面不平，接触点通过的电流密度很大，金属迅速熔化、气化、爆破，飞溅出火花，造成闪光现象；继续移动焊件，产生新的接触点，闪光现象不断发生，待两焊件端面全部熔化时，迅速加压，随即断电并继续加压，使焊件焊合。闪光对焊的接头质量好，对接头表面的焊前清理要求不高，常用于焊接受力较大的重要工件。闪光对焊不仅能焊接同种金属，也能焊接铝钢、铝铜等异种金属；可以焊接 0.01 mm 的金属丝，也可以焊接直径 500 mm 的管子及截面为 20 000 mm^2 的板材。

5. 激光焊的基本原理是什么？有何特点及用途？

激光焊利用聚焦的激光束作为能源轰击工件所产生的热量进行焊接。激光焊

具有如下特点。

(1) 激光束能量密度大，加热过程极短，焊点小，热影响区窄，焊接变形小，焊件尺寸精度高；

(2) 可以焊接常规焊接方法难以焊接的材料，如可焊接钨、钼、钽、锆等难熔金属；

(3) 可以在空气中焊接有色金属，而不需外加保护气体；

(4) 激光焊设备较复杂，成本高。

激光焊不仅可以焊接低合金高强度钢、不锈钢及铜、镍、钛合金等，而且可以焊接异种金属以及非金属材料 (如陶瓷、有机玻璃等)，目前主要应用于电子仪表、航空、航天、原子核反应堆等领域。

6. 电子束焊的基本原理是什么？有何特点及用途？

电子束焊利用在真空中聚焦的高速电子束轰击焊接表面，使之瞬间熔化并形成焊接接头。电子束焊具有以下特点。

(1) 能量密度大，电子穿透力强；

(2) 焊接速度快，热影响取消，焊接变形小；

(3) 真空保护好，焊缝质量高，特别适用于活泼金属的焊接。

电子束焊用于焊接低合金钢、有色金属、难熔金属、复合材料和异种材料等，薄板、厚板均可，特别适用于焊接厚件及要求变形很小的焊件、真空中使用器件、精密微型器件等。

11.1.2 焊接残余应力的分类

焊件焊后的热应力超过弹性极限，以致冷却后焊件中留有未能消除的应力。焊接温度场消失后的应力称为残余焊接应力，焊接过程的不均匀温度场以及由它引起的局部塑性变形和比容不同的组织是产生焊接应力和变形的根本原因。根据应力性质划分为：拉应力、压应力；根据引起应力的原因划分为：热应力、组织应力、拘束应力；根据应力作用方向划分为：纵向应力、横向应力、厚度方向应力；根据应力在焊接结构中的存在情况划分为：单轴应力、两轴应力、三轴应力；根据内应力的发生和分布范围划分为：第一类应力、第二类应力、第三类应力；根据残余应力的方向分为：纵向应力 (其方向平行于焊缝轴线) 和横向应力 (其方向垂直于焊缝轴线)。

11.1.3 焊接残余应力对结构性能的影响及其成因

1. 焊接残余应力对结构性能的影响

(1) 对结构刚度的影响。当外载产生的应力与结构中某区域的残余应力叠加之

和达到屈服点时，这一区域的材料就会产生局部塑性变形，从而丧失了进一步承受外载的能力，造成结构的有效截面积减小，结构的刚度也随之降低。

(2) 对受压杆件稳定性的影响。当外载引起的压应力与残余应力中的压应力叠加之和达到屈服点时，这一部分截面就丧失进一步承受外载的能力。这就削弱了构件的有效截面积，并改变了有效截面积的分布，降低了受压杆件的稳定性。

(3) 对静载强度的影响。没有严重应力集中的焊接结构，只要材料具有一定的塑性变形能力，残余应力不影响结构的静载强度。反之，如果材料处于脆性状态，则拉伸残余应力和外载应力叠加有可能使局部区域的应力首先达到断裂强度，导致结构早期破坏。

(4) 对疲劳强度的影响。残余应力的存在使交变载荷的应力循环发生偏移。这种偏移只改变其平均值，不改变其幅值。结构的疲劳强度与应力循环的特征有关，当应力循环的平均值增加时，其极限幅值就降低，反之则提高。因此，如应力集中处存在着拉伸残余应力，疲劳强度将降低。

(5) 对焊件加工精度和尺寸稳定性的影响。当机械加工把一部分材料从焊件上切除时，此处的残余应力也被释放，残余应力原来的平衡状态被破坏，焊件发生变形，加工精度受影响。

(6) 对应力腐蚀开裂的影响。应力腐蚀开裂是拉伸残余应力和化学腐蚀共同作用下产生裂纹的现象，在一定材料和介质的组合下发生。应力腐蚀开裂所需的时间与残余应力大小有关，拉伸残余应力越大，应力腐蚀开裂的时间越短。

2. 焊接残余应力的成因

焊接温度场消失后的应力称为焊接残余应力。焊接过程的不均匀温度场以及由它引起的局部塑性变形和比容不同的组织是产生焊接应力和变形的根本原因。图 11.1 给出了典型焊缝引起的沿焊缝的不同位置的温度分布 (图 11.1b) 和纵向残余应力成分 (图 11.1c)。

(1) 根据对焊接残余应力产生机制的分析，虽然残余压缩应变和残余收缩应变在导致焊接残余应力产生的作用方面是等价的，但其本质却有不同。区分二者对焊接残余应力形成过程的贡献是有意义的，对于研究和开发新的焊接残余应力调控技术有指导作用。在不考虑相变的情况下，除了传统机理所描述的母材中的压缩塑性变形引起焊接残余应力之外，焊缝金属冷却时的收缩受到制约也是导致焊接残余应力产生的重要原因，材料力学中的 “截面法” 直接用于分析横向残余分量的分布是缺乏科学依据的。

(2) 分析了导致残余应力产生的固有应变，在焊缝处和近缝区母材上，由于残余应变为拉伸应变，作者认为在不考虑相变应变时，焊缝处的固有应变应为塑性拉伸应变。可将焊接工件上的固有应变统一到塑性拉伸应变上来。

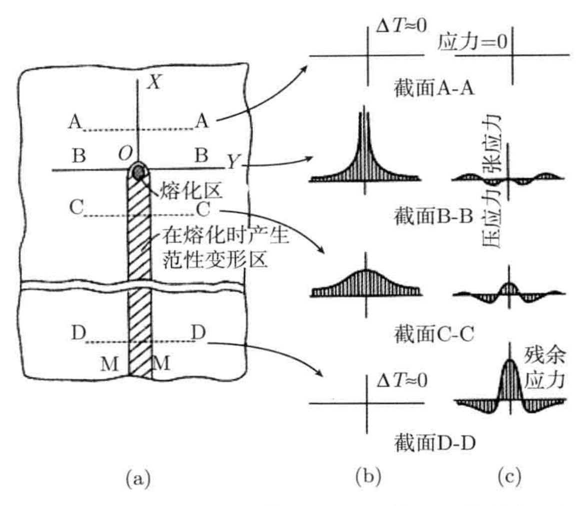


图 11.1 焊接沿 OX 前行的板上形成典型焊缝 (a) 引起的沿焊缝的不同位置温度分布 (b) 和纵向残余应力成分 (c)

(3) 进行了在 Q235 钢板上堆敷软钎焊焊道的试验研究，结果表明，在计算和实测结果显示焊接后母材温升低于 100 ℃的情况下，接头上仍出现了数值相当可观的残余应力，从而证明了焊缝的受制收缩对焊接残余应力的形成有至关重要的作用。由于焊缝和母材的线膨胀系数差异较大，其应变测试值与环境温度有关。

11.1.4 用于焊接应力测定方法

用于焊接应力非破坏测定方法如表 11.1 所示。

表 11.1 用于焊接应力非破坏测定方法

方法技术	原理	应用	优点	缺点
磁性	磁性能，弹性应变与磁耦合	实验室和现场	便于在线监测，一些磁技术还深度敏感	对微应变和化学变化灵敏，磁参数与应力间的复杂关系，数据解释方法不太一致
X 射线衍射	用 $\sin^2\psi$ 技术后假定低端穿透，正常应力为零	实验室技术，也能在现场应用	好接受，标准方法对表面应力非破坏，不要求无应变的参考，能提供表面应变场	仅提供近表面的信息，对表面准备灵敏
同步辐射 X 射线衍射	用无应变的点阵间距测定应变	特别大尺度准备技术	提供二维的应力场，快，高分辨率 (1mm)	由于低端衍射角，最适用板材，透射几何一般更好，测量三轴应力困难，难以进入
中子衍射	用无应变的点阵间距为参考来测定点阵间距来测定应变	特别大尺度准备技术	提供三维的应力场，探测深度为数厘米，标准定义在进行中	相对较贵，难以进入

除此之外，厚板中的焊接残余应力表现为错综复杂的三轴应力状态。目前，对于三维残余应力的测量，主要的方法有：套取芯棒法；内孔直接贴片法；使用环形槽释放应变，测量构件内部三轴残余应力；固有应变法；R-N 法。

(1) 套取芯棒法：在被测量处，钻一个通孔或盲孔，向其浇注有机树脂，再按不同的孔深将贴有应变片的特制骨架放入孔中；待树脂固化后，将小孔连同其周围的金属套取出来，即可测量此处的应变并计算应力。

(2) 内孔直接贴片法：由黄守勤等率先提出。在被测量部位钻一个内孔，按不同的深度将应变片直接贴在孔的内壁上，然后套取芯棒，测量释放的应变。

(3) 环形槽释放应变法：钻一个窄而深的盲孔到达要测量残余应力的部位，在孔内放置小型纵向应变测量装置，然后切除包括孔和测量元件在内的相关体积，以释放应力和应变，测量构件内部三轴残余应力。

(4) 固有应变法：1979 年，日本上田幸雄提出了利用少数测点来估计焊缝及其附近区域的固有应变 (残余塑性变形)，然后利用有限元法求出其他未测点的残余应力分布 “7”。

(5) R-N 法：1945 年，由美国的 Rosenthal 和 Norton 首次提出。1979 年，日本神户制钢中心研究所高桥英司等提出关于 R-N 全释放解剖法的新解释。该方法在测定三向焊接残余应力时，制备了两块同样的试板，一块是沿焊缝轴向切取纵向薄片，测试轴向应变，并计算出轴向应力；另一块为沿垂直焊缝方向切取横向薄片，测试横向应变，并计算横向应力。在文献中，对厚度分别为 50mm、100mm、150mm 的平板对接焊试件，应用粘贴应变片的方法进行了薄片沿厚度方向残余应力的测定。

1998 年，中国科学金属研究所陈怀宁等对复合焊接试板进行了逆焊接加热处理形成压缩残余应力的试验，提出了针对 R-N 全释放解剖法的修正检测程序，并用该方法测定了板厚方向的三维应力分布，试验中试验试件的板厚为 35mm。

人们一致认为，应力梯度对测量有很大影响。

11.2 平板焊接残余应力测定的若干例子

11.2.1 薄板焊接和厚板焊接

以前人们的工作大都局限于研究薄板内的焊接残余应力，认为在薄板内，焊接残余应力基本上是双轴的，即只有纵向和横向的残余应力，而厚度方向的残余应力是一个很小的常量，可以不考虑。但随着厚板构件在高层及大跨结构中的广泛应用，厚板内焊接残余应力的影响也加大了，沿厚度方向的焊接残余应力的影响不能再被忽视。特别是当焊接构件的板厚增加到一定的厚度时，焊接残余应力已不再是

一个常量，并且还有可能达到较高的数值，所以再作双轴的假设显然是不合适的。因此，从此方面来说，研究厚板的焊接残余应力的大小和分布规律具有重要的现实意义。但是，利用试验的方法来测定厚度方向的残余应力的难度和花费都较大，并且只能得到部分点的残余应力值，不能得到残余应力分布区域和变化的具体分布图，所以这一直是厚板焊接残余应力研究的一道障碍。直到出现有限元数值模拟，才较好地解决了这个问题，从而也对实际工程中的应用产生了重大影响。

厚板除了存在纵向和横向的残余应力外，还存在较大的厚度方向的残余应力。并且由于大型构件的截面在厚度方向上的尺度较大，三个方向的残余应力在厚度上的分布极其不均匀，因而给测定分析带来了一定的难度。但日本上田、福田等基于固有应变理论，利用少数测点估计焊缝及其近区的固有应变 (残余塑性应变)，然后采用有限元的方法求得其他未测点的残余应力的分布，巧妙地运用实测和数值模拟相结合的方法，对大厚度焊接接头的残余应力进行了测定。该方法在原理上甚至可以用无损检测表面应力推测三维残余应力。

由于厚板中的焊接残余应力状态不再满足简单的平面应力模型，并且在厚度方向上，厚板焊接结构中三个方向的残余应力的分布也极其不均匀，因此，目前对于厚板焊接残余应力的测试主要用到的是应力松弛法中的条形切割解体法。它的主要原理是通过对试件进行切割，以释放沿次要方向的残余应力，只测量对构件承载力有较大影响的残余应力，这时厚板焊接残余应力从三轴的复杂应力状态转变为简单的应力状态。切割法最初是由 Johnston 和 Luxion 在 FritZ 实验室所采用的。现在，人们普遍地将这一方法的测试结果用作评价其他各种方法的测试结果的标准。

11.2.2 厚板焊接表面应力测定实例

厚板焊接板 A105 钢和焊料的化学成分如表 11.2(a) 和表 11.2(b) 所示。

制备试件的厚度为 100mm，其焊件结构和焊缝结构分别如图 11.2 和图 11.3 所示。试件在焊接时先用手工电弧焊打底 (打底焊道分两层)，然后采用埋弧自动焊，进行直流反接多道 (3~43 层) 焊接，各焊道焊接参数如表 11.3 所示。

表 11.2(a) A105 钢的化学成分 (单位：%)

元素	C	Mn	P	S	Si	Cu
成分	⩽ 0.35	0.6~1.5	⩽ 0.035	⩽ 0.04	0.10~0.35	⩽ 0.40
元素	Ni	Cr	Mo	V	Nb	
成分	⩽ 0.40	⩽ 0.30	⩽ 0.12	⩽ 0.05	⩽ 0.02	

注：(1) Cu、Ni、Cr、Mn 元素的含量总和不应超过 1.00%；(2) Cr、Mo 元素含量总和不应超过 0.32%；(3) 对于最大规定的碳含量 (0.35%) 以下，每降低 0.01%碳含量，允许在最大规定含量 (1.05%) 上增加 0.06%Mn 含量，直至 1.35%。

表 11.2(b)　J507 熔焊接金属的化学成分　　　　(单位：%)

元素	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	S	P
保证值质量分数	⩽ 0.12	⩽ 1.60	⩽ 0.75	⩽ 0.30	⩽ 0.20	⩽ 0.30	⩽ 0.035	⩽ 0.040
一般值质量分数	0.10	0.85~1.25	0.65	0.20	0.15	0.20	0.025	0.030

表 11.3　各焊道焊接参数

焊接层数	焊接方法	极性	焊材	直径/mm	焊接电流/A	焊接电压/V	送丝速/(m/min)	接速度/(mm/s)
打底 1	SMAW	DECP	J507	4.0	150~180	21~23	—	1.40~1.70
打底 2	SMAW	DECP	J507	4.0	150~180	21~23	—	1.40~1.70
3~12	SAW	DECP	H08MnA	1.6	420~440	32	0.23	3.50
13~20	SAW	DECP	H08MnA	1.6	420~440	33	0.24	3.50
21~43	SAW	DECP	H08MnA	1.6	450~470	35	0.25	3.50

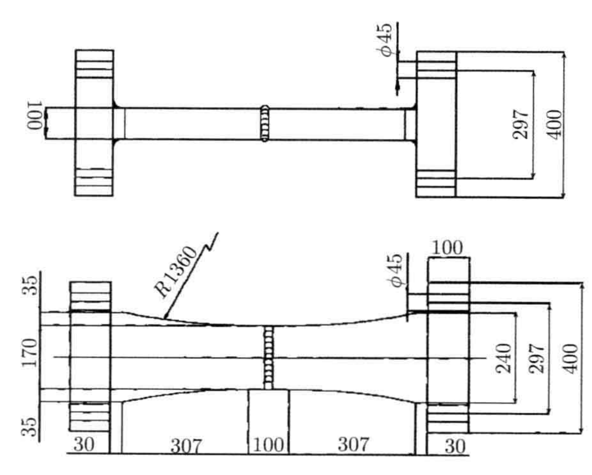


图 11.2　厚板横向对接焊接接头试件 (单位：mm)

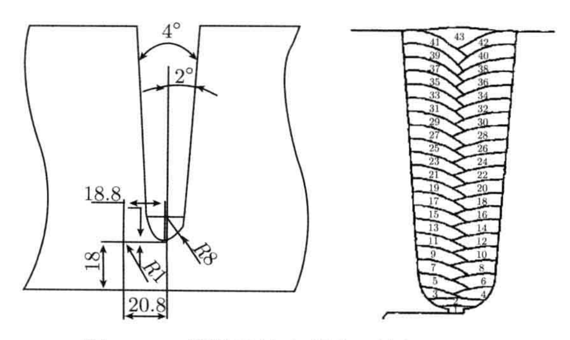


图 11.3　焊道结构和顺序 (单位：mm)

试验采用国产型号为 X-350AL 型 X 射线应力测定仪进行残余应力测定。仪器主要由 5 个部分组成：PC 微机、主机箱、高压油箱、测角仪和台式支架。对试件的表面进行清理打磨，并对试件的表面进行了试验前的残余应力初次测量 (N=0)，测量中，试件表面测点的定位及表面焊接残余应力测量结果分别如图 11.4(c) 和图 11.4(d) 所示。

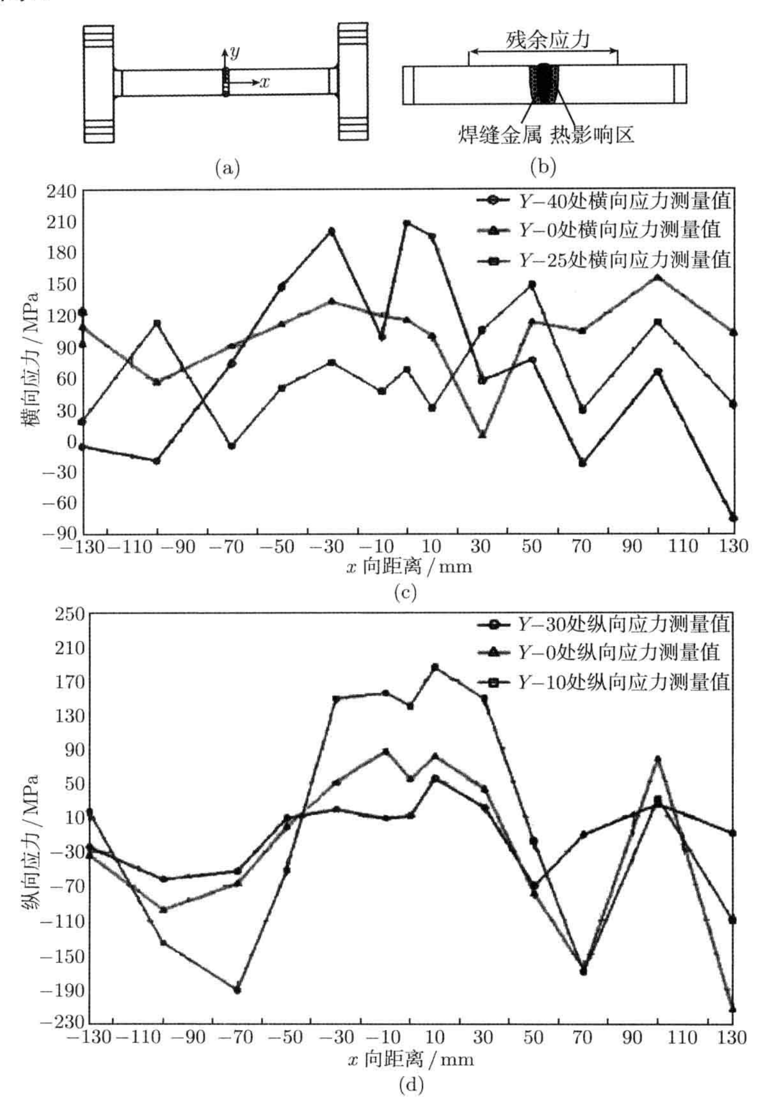


图 11.4 H 试件表面的初始残余应力测量分布

(a) 残余应力初次测量中的测点定位; (b) 焊接接头的组织形式; (c) 垂直于焊缝方向的横向残余应力; (d) 垂直于焊缝方向的纵向残余应力

试件表面的初始残余应力测量结果显示，焊缝两侧的焊接残余应力的分布基本成对称分布形式，因而在进行交变载荷试验时，鉴于试验试件关于焊缝完全对称，可以认为，试件关于焊缝的两侧，应力分布完全对称。因此，在试验中，试验测点的选择仅分布于焊缝的一侧。同时，根据初始残余应力的分布特点，焊缝的中间区域为焊接残余应力的主要拉伸残余应力分布段，两侧的基本母材区域则为焊接残余应力的主要压缩残余应力分布段。考虑到焊接接头是焊接结构承受外部载荷作用的基本保证，它的性能与焊接结构的强度和安全等方面有着直接的关联，因此在试验中，测点的分布按照焊接接头的组织形式进行布置。一般，根据化学成分、金相组织、力学性能的不同特征，可将焊接接头分为焊缝金属、熔合区、热影响区和母材 4 个组成部分，如图 11.4(b) 所示。

从上述结果看，还未涉及三轴应力分析，特别是还未涉及残余应力随板的厚度变化的研究。

11.2.3 35CrMnSi 钢平板电子束焊接残余应力的分析

1. 试验材料及焊接工艺

试验用 35CrMnSi 钢的化学成分如表 11.4 所示。该钢的供货状态即焊接前状态为退火态，母材组织为珠光体和铁素体。试验在英国 CVE 中压定枪式电子束焊接机上进行，其接头形式是将 2 块 100mm×400mm×10mm 钢板沿长度方向由电子束熔透形成对接头。35CrMnSi 钢板的焊接工艺参数如表 11.5 所示。

表 11.4 35CrMnSi 钢的化学成分 (单位%)

C	Mn	Cr	Si	S	P
0.32～0.39	0.80～1.10	1.10～4.40	1.10～1.40	⩽ 0.030	⩽ 0.035

表 11.5 35CrMnSi 钢电子束焊接工艺参数

钢板厚/mm	加速电压 U/kV	焊接速度 v/(mm/min)	电子束流 I/mA	聚焦电流 I/mA
10	55	400	52	480

2. 应力场加载计算

在温度场计算的基础上，将各载货步内的温度写入温度史文件。在程序中读入温度场数据作为载货，且对应的应力分析载货步应读入对应的温度史文件数据。在应力分析中，因为每个节点每一时刻都有对应的温度值，因此在每一步内应选定所有单元加载。应力分析的子步应比温度场分析子步小，同时还应设置相应的约束条件。

35CrMnSi 钢 10mm 板焊接头在距始焊端 50mm 且垂直焊缝不同位置处的几

点在不同时刻的瞬态温度分布如图 11.5 所示。由工艺看出，从焊接结束后 5s(整个焊接时间为 20s) 直到冷，最后至 615s 各点不同时刻的温度变化。随着时间的推移，加热向冷却过程转变，各点温度随聚焦增大逐渐降低。

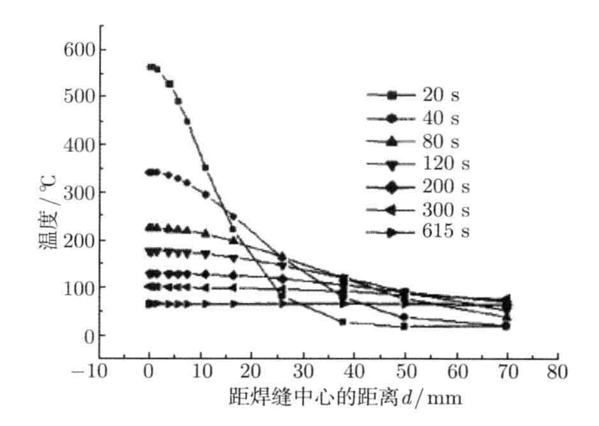


图 11.5 距始焊位置 50mm 且垂直焊缝不同位置不同时刻的温度分布

35CrMnSi 钢 10mm 板从焊接开始到距焊端 50mm 处的不同时刻，在垂直焊缝中点的不同位置上，试板上避免是瞬态纵向应力和横向残余应力的分布规律，如图 11.6 和图 11.7 所示。

由图 11.6 可以看出，35CrMnSi 低合金高强度钢 10mm 板焊接头焊缝区的纵向残余应力数值在 800~900MPa。随着距焊缝中心距离的增加，拉应力逐渐转变为压应力，最大压应力达到 500MPa；距焊缝越远，应力越低，直至应力趋于平衡。

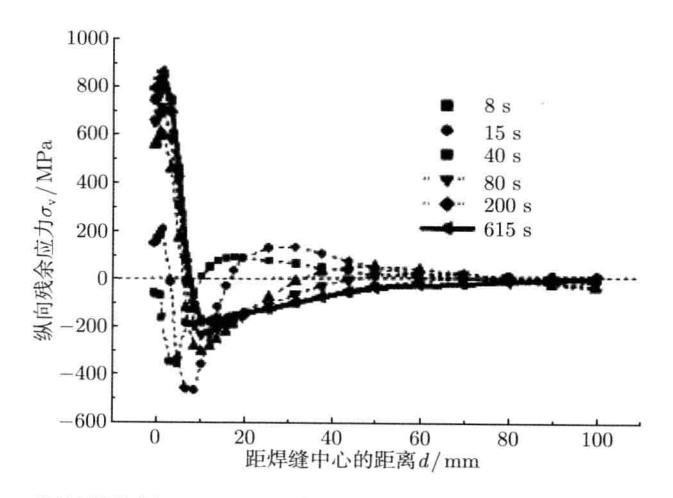


图 11.6 距始焊位置 50mm 且垂直焊缝不同位置不同时刻的纵向应力分布

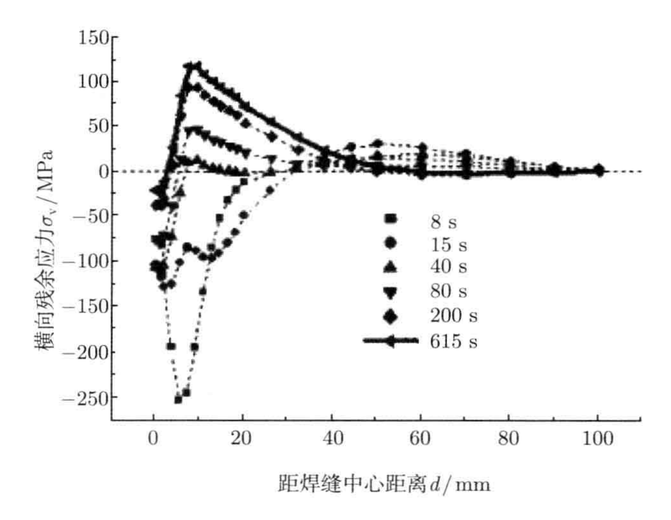


图 11.7　距始焊位置 50mm 且垂直焊缝不同位置不同时刻的横向应力分布

由图 11.7 可以看出，焊缝区的横向残余应力约为 120MPa, 随距焊缝中心距离的增大，拉应力逐渐降低；距焊缝越远，应力值越低，直到应力趋于平衡。

35CrMnSi 钢 10mm 板纵向残余应力和横向残余应力的计算结果与实测数值比较如图 11.8 和图 11.9 所示。由图可以看出，从整个接头焊接残余应力的分布趋势看，采用有限元模型得到的数值结果与实验测得的纵向和横向残余应力结果，其分布规律基本一致。从图还可以看出，该试验模拟结果高于实测结果。这是因为实际工件焊接后有较大的角形变，并伴有一定失衡变形，从而使实际残余应力得到释放，材料值偏小。

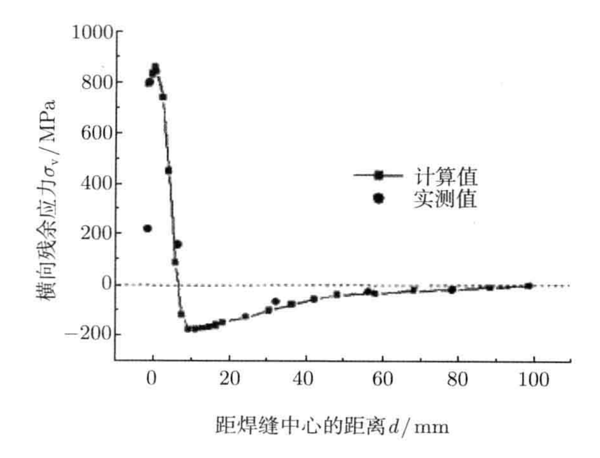


图 11.8　纵向残余应力计算结果与实测结果的比较

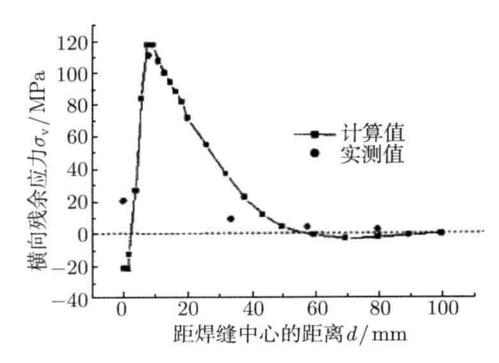


图 11.9 横向残余应力计算结果与实测结果的比较

11.2.4 对接焊铝板残余应力分析

采用日本理学电机 (Rigaku)Multiflex 型 X 射线应力测定仪测试时，ψ 设置为 0°、5°、10°、15°、20°、25°、30°、35°、40°、45° 进行扫描，其测试条件和参数如表 11.6 所示。

表 11.6 X 射线应力测试条件和参数

靶材料	滤片	衍射面	衍射角/(°)	应力常数 K /[MPa/(°)]	参数名称	条件	参数名称	条件	参数名称	条件
Cr	V	222	156.7	−92.12	扫描模式	固定 ψ_0 法	2θ 最大角	170°	扫描间距	0.3mm
		331	148.7	−125.24	工作模式	自动–人工	2θ 最小角	140°	管压	30kV
Co	Fe	420	162.1	−70.36	计数定时	0.6 s	摆动角	0°	管流	7.5mA

试样为 180mm×135mm×6mm 和 180mm×140mm×6mm 的两块 LD10CS (2A14) 高强度铝焊接对接焊板材，其焊接成形图示于图 11.10 中，正面焊缝为 16mm，反面焊缝为 10mm，LD10 铝焊接主要物相组成为 Al、Mg_2Si、$CuAl_2$、Al_2CuMg、$Cu_4Mg_5SiAl_4$ 以及杂相 $(FeMnSi)Al_6$、AlMnSi 等，其合金的化学成分为

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	杂质	Al
0.6~1.2	0.7	3.9~4.8	0.4~1.0	0.4~0.8	0.3	0.15	0.1	0.1	余量

采用 Miller Syncrowave 350LX 电焊机对试件进行 TIG 对接焊，单边 V 形坡口为 40°，工艺参数为焊接读入 $I = 220$A。电弧电压为 38V，焊接速度 $v = 2.4$mm/s，焊缝间隙为 1.5mm，保护气流量为 15L/min，焊机频率为 50Hz，热输入效率为 0.6。铝合金的线弹性系数较大，容易产生焊接热应变及弹性形变，约束条件为弹性约束的自由对接焊。对对接焊 LD10 铝合金板材试样的横断面和各个纵断面进行测量，如图 11.11 所示。各断面具体位置如表 11.7(a) 和表 11.7(b) 所示。围绕将正反面残余应力分布情况进行比较分析，特在试样反面中心纵断面 a′-a′(与中心纵断面 a-a

对应的反面) 上测量 5 点，在反面中心横断面 I′-I′(中心横断面 I-I 对应的反面) 上测量 7 个点。测得的结果如图 11.12 和图 11.13 所示。由图 11.12 和图 11.13 所测结果可以看出，残余应力的分布呈现一定规律性，表现为焊缝中心线和焊缝中心横断面附近为拉应力，板材及焊缝边缘附近为压应力。同时，在焊缝中心线附近约 5mm 内，横断面的纵向残余应力平均值较纵断面的横向残余应力平均值大，总体表现为横断面的纵向残余应力平均值较纵断面的横向残余应力平均值大。每点的残余应力在定峰位计数时都采用了半高宽法和抛物线法两种方法，从图可以看出，它们所测应力比较接近，且抛物线所得曲线大多数情况是在半高宽法所得曲线下方，即对于带有残余拉应力的试件部位，抛物线法较半高宽法测得的拉应力低；对带有残余压应力的试件部位，抛物线法较半高宽法测得的压应力值高；且当约束线比较锋锐、强度高时，若事先选择阶宽和定时计数的方法，由于只在峰顶附近区域进行扫描，则抛物线法测量时间比半高宽法少得多，但半高宽法 2 对衍射峰的重复性、稳定性、适应性比抛物线法要好，应力测得准确度也较高。

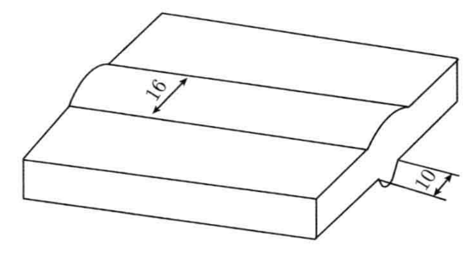


图 11.10 两半对接焊成形图

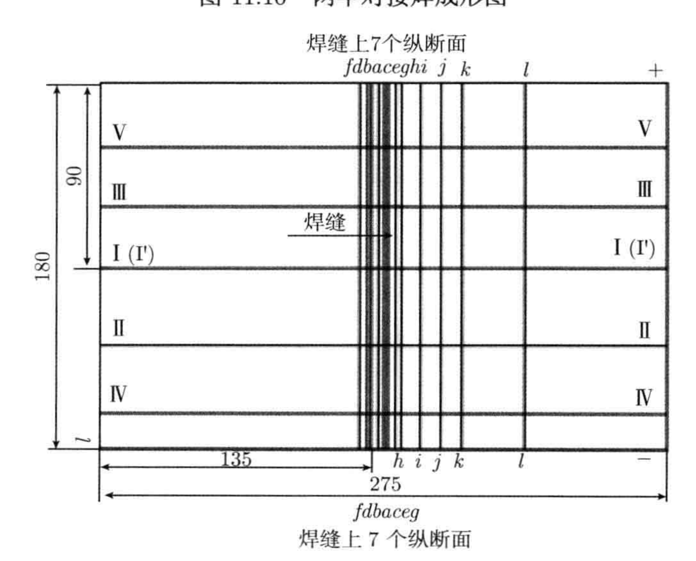


图 11.11 对接焊板材残余应力测定的各断面示意图

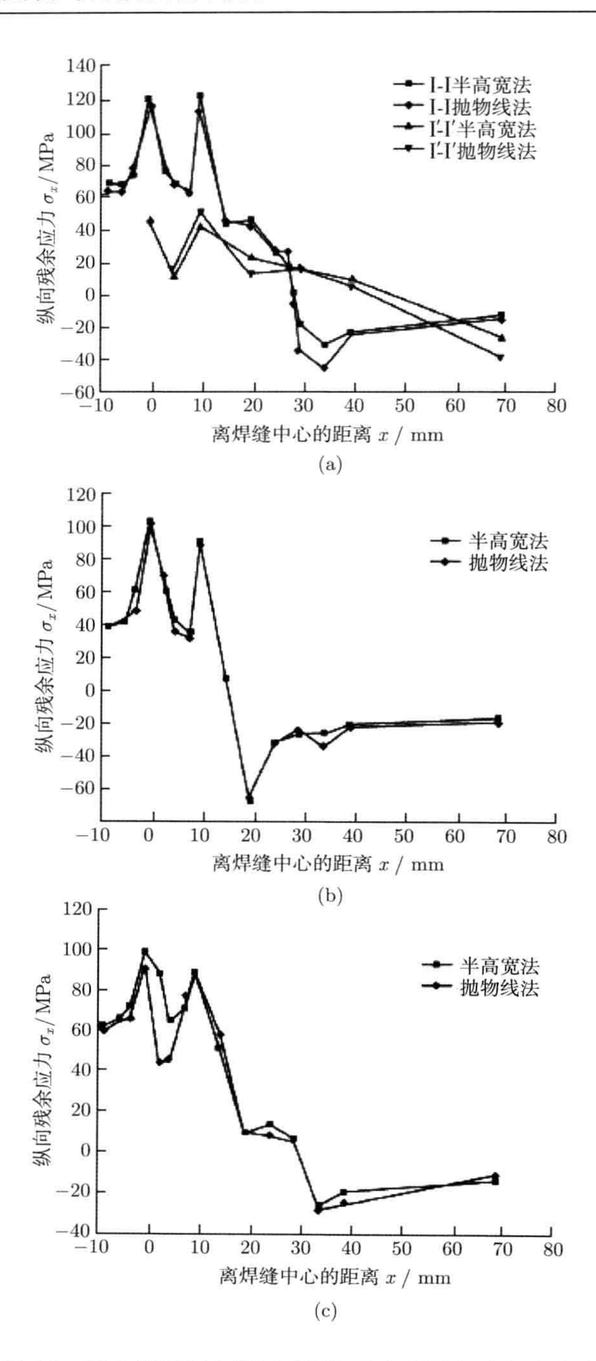


图 11.12 部分横断面上平行于焊缝方向的纵向残余应力分布

(a) 正反横断面 I-I 和 I′-I′ 上的纵向残余应力分布; (b) 横断面III-III上的纵向残余应力分布; (c) 横断面 V-V 上的纵向残余应力分布

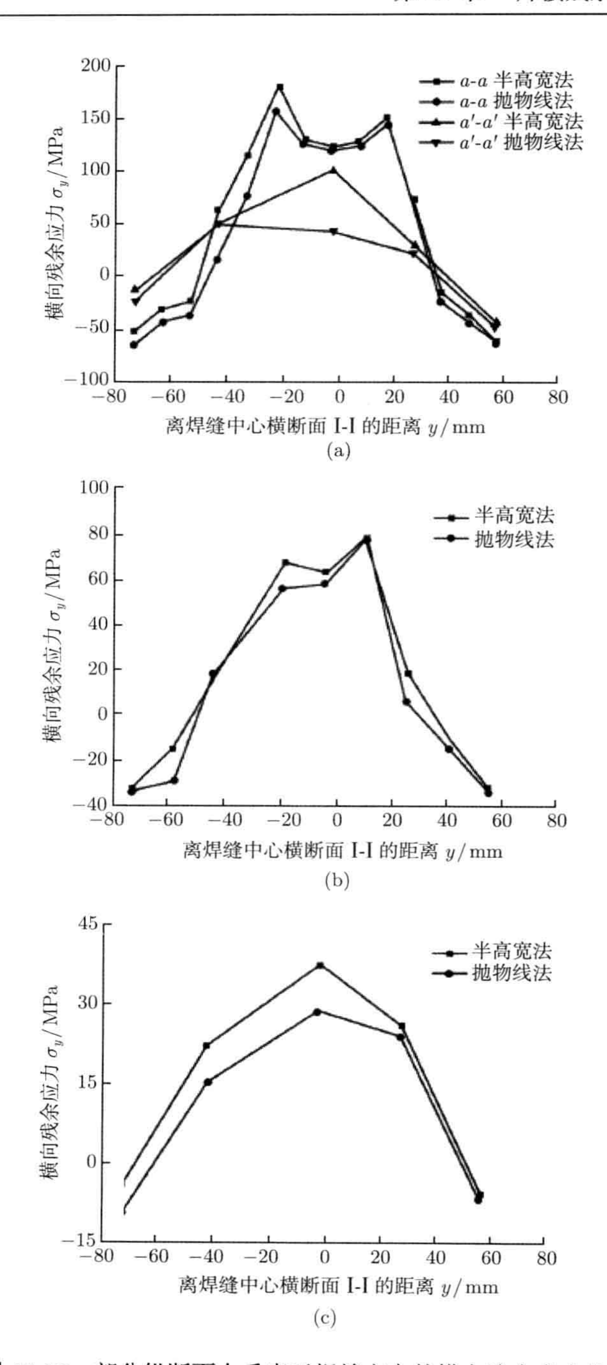


图 11.13　部分纵断面上垂直于焊缝方向的横向残余应力分布

(a) 正反纵断面 a-a 和 a'-a' 上的横向残余应力分布; (b) 纵断面 g-g 上的横向残余应力分布; (c) 纵断面 i-i 上的横向残余应力分布

表 11.7(a) 测试横断面和纵断面的具体位置

横断面	I-I	II-II	III-III	IV-IV	V-V
距焊缝中心横断面 I-I 的距离 x/mm	0	−40	30	−70	60

表 11.7(b) 测试纵断面的具体位置

纵断面	a-a	b-b	c-c	d-d	e-e	f-f	g-g	h-h	i-i	j-j	k-k	l-l
距焊缝中心横断面 I-I 的距离 y/mm	0	−3	3	−5	5	−8	8	10	20	30	40	70

对于横断面的纵向残余应力如图 11.12 所示，因焊接热影响表现为焊缝中心横断面附近为拉应力，残余拉应力值在离开焊缝中心横断面后逐渐增加，在距焊缝中心横断面约 2mm 处达到最大值，甚至有时比焊缝中心拉应力还要大，继而随离焊缝中心横断面距离的增加，应力逐渐减小；在进入基体材料前的附近区域残余拉应力转化为残余压应力，进而压应力逐渐增大，在基体材料区域达到最大压应力，随着板材边缘的接近，压应力逐渐减小，接近边缘处的压应力有趋近于零的趋势。另外，不同纵断面上的应力分布规律相似，且在焊缝中心纵断面 I-I 上的应力平均值最大，随着离中心线的距离增加，其应力平均值也逐渐减小。

对于纵断面的横向残余应力，如图 11.13 所示，因焊接热影响表现为焊缝中心横断面附近为拉应力，残余拉应力值在离开焊缝中心横断面后逐渐增加，在距焊缝中心横断面约 20mm 处达到最大值，继而随着距焊缝中心横断面距离的增加，应力逐渐减小，残余拉应力转化为压应力，进而逐渐增大，在焊缝边缘区域达到最大压应力。另外，不同纵断面上的应力分布规律相似，且在焊缝中心纵断面 a-a 的应力平均值最大，随着离中心线距离的增加，其应力平均值也逐渐减小。

通过对反面中心横断面和焊缝中心纵断面的测试，得到对焊接后正反面残余应力分布的对比情况，如图 11.12(a) 和图 11.13(a) 所示。正反面的残余应力分布规律相似，但正面的残余应力均比反面的残余应力要大得多。正面中心横断面纵向残余拉应力最大为 120.5MPa，压应力最大为 −46.1MPa，而反面拉应力最大为 52.4MPa，压应力最大为 −16.9MPa。正面焊缝中心纵断面横向残余拉应力最大为 182.1MPa，压应力最大为 −65MPa，而反面拉应力最大为 103.6MPa，压应力最大为 −44.7MPa.

11.3 钢管道焊接残余应力分析和点焊的残余应力分析

11.3.1 钢管道焊接残余应力分析

姜运建和荆洪阳等用 X 射线衍射测定和无限元程序模拟分析了 P92 钢管道焊接应力场分布。P92 钢化学成分如表 11.8 所示。

表 11.8　P92 钢化学成分

元素	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
含量	0.1	0.47	0.4	0.001	0.0082	8.77	0.12
元素	Mo	W	V	Nb	B	Al	N
含量	0.38	1.48	0.16	0.054	0.001 1	0.02	0.043

因 P92 管道在结构和材料特征上具有对称性，但因管道在进行焊接时，双枪在焊缝两端环绕同时焊接，不满足对称条件，因此在有限元分析中使用整个管子的实体模型。表 11.9 给出了 P92 钢物理参数。焊接数值模拟中采用高斯热源模型，并采用移动热源和单元生死技术模拟焊接过程。

表 11.9　P92 钢的热参数

温度/℃	比热容/[J/(kg·℃)]	线膨胀系数/(×10^{-5}℃$^{-1}$)	弹性模量/GPa	热导率/(W/(m ℃))
20	420	1.12	191	27.5
100	430	1.14	184	28.0
200	460	1.18	184	28.2
300	480	1.21	173	28.1
400	510	1.26	162	28.5
500	580	1.29	152	29.0
650	640	1.31	125	26.5

图 11.14 中的曲线是红外热像仪测得的结果和有限元计算结果。由图可以看出，模拟得到的焊接热循环曲线和温度分布曲线与使用结果符合得很好，从而可以证明有限原计算结果可以作为采用残余应力场的计算基础。

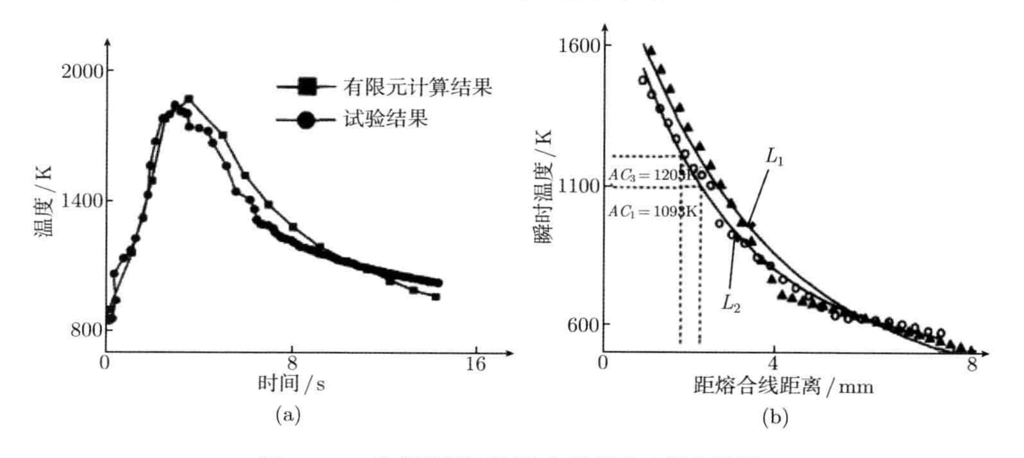


图 11.14　实际焊接温度场和模拟温度场的比较

(a) 熔合线处焊接热循环曲线；(b) 焊接过程温度分布曲线

采用间接法计算焊接应力场。间接法是首先进行热分析，然后将所求得的接点温度作为载体施加在结构应力分析中。这种方法很好，比较符合焊接的实际过程。图 11.15 和图 11.16 分别为热处理前后实际测得的和有限元分析的残余应力分布。从图可以看出，模拟结果分布趋势与实际残余应力分布基本相同。在焊缝区它们具有相同的应力分布，只是在数值上有一定差异，但差别较小；熔合线和母材区具有不同的应力分布，且差距较大。热处理前的应力模拟结果与实际测量结果在焊缝区基本吻合，但是在母材区有一定差距，不过其分布趋势吻合很好。热处理后焊缝区应力模拟结果与实测值比较吻合，在母材区实测结果围绕模拟结果上下波动，其平均值基本相同。

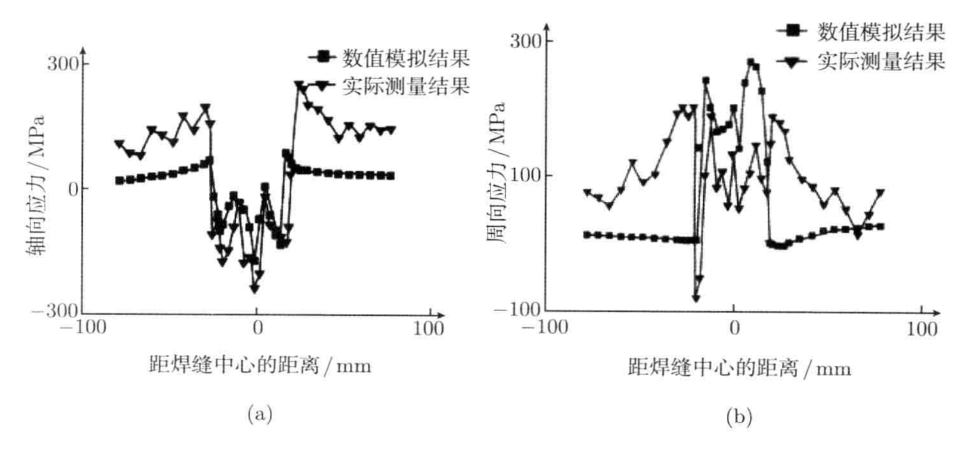


图 11.15　热处理前的应力分布图

(a) 轴向应力分布；(b) 周向应力分布

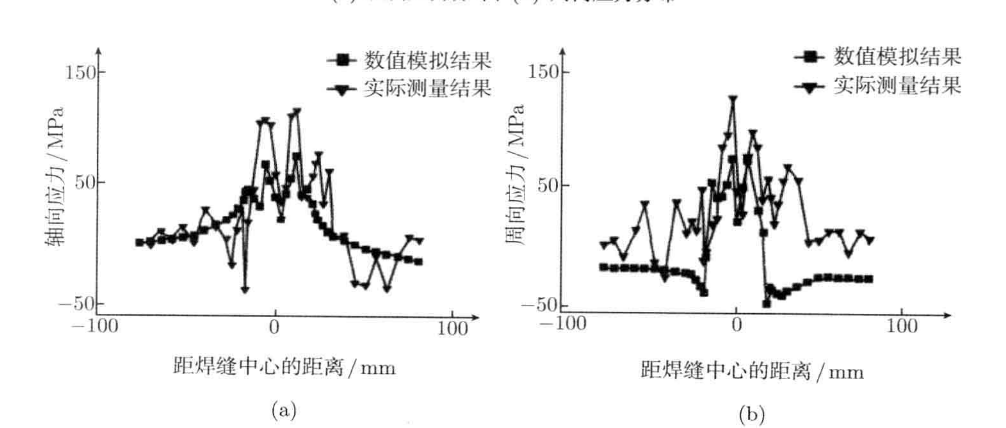


图 11.16　热处理后的应力分布

(a) 轴向应力分布；(b) 周向应力分布

11.3.2　点焊产生的残余应力

图 11.17 给出 Hauk 测得的点焊残余应力的分布。由图可知，越靠近焊点中心形成的径向拉应力越大，而与其相平衡的周向应力却越变成大的压应力。图 11.18 则显示经过时效硬化处理的不锈钢 (0.07%C/14~18%Cr/4~7%Ni/1~3%Cu/1~3%Mo) 再进行点焊接，其应力分布完全不同于图 11.17，这可能是由于构件细长，并且不锈钢本身的高温强度很高，而其热膨胀系数也明显不同于碳钢等这样一些材质上的差异影响所造成的。

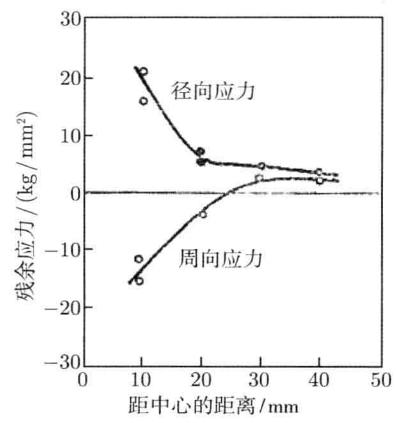


图 11.17　点焊产生的残余应力

板厚 2.6mm，材料：0.2C%钢

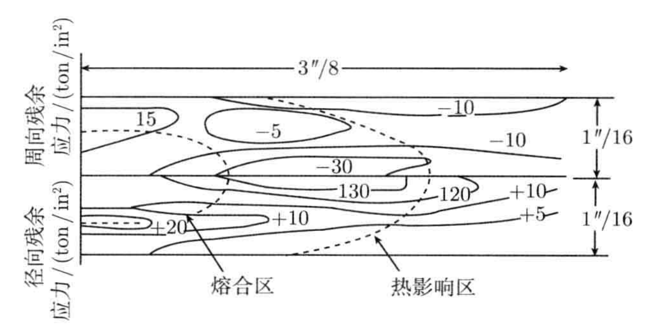


图 11.18　点焊所造成的残余应力

材料：析出硬化型不锈钢薄板

11.4　焊接应力分布等应力线图

基于中子衍射法发展的新方法是“等应力线”法。图 11.19 给出用中子衍射测量获得的镍超合金惯性焊件残余应力绘制图 (mapping)。比较各图可知，一般后置

焊接热处理不足以把应力弛豫到安全值，但高于一般热处理 +50 ℃的后置焊接热处理后，足以把应力弛豫到设计的限度内。

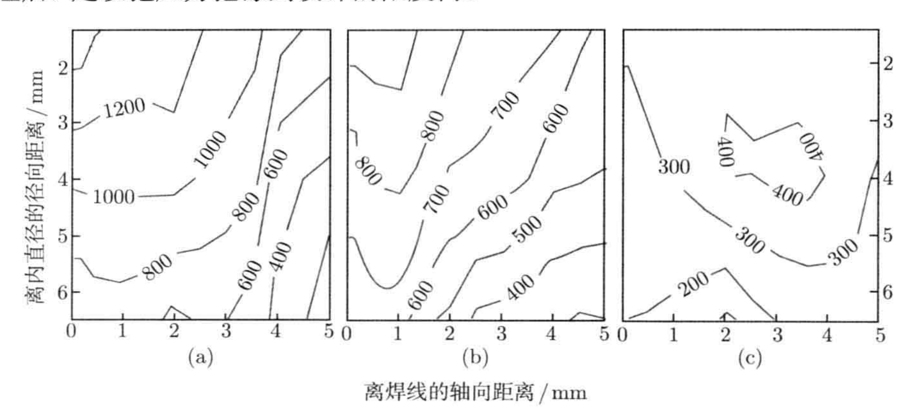
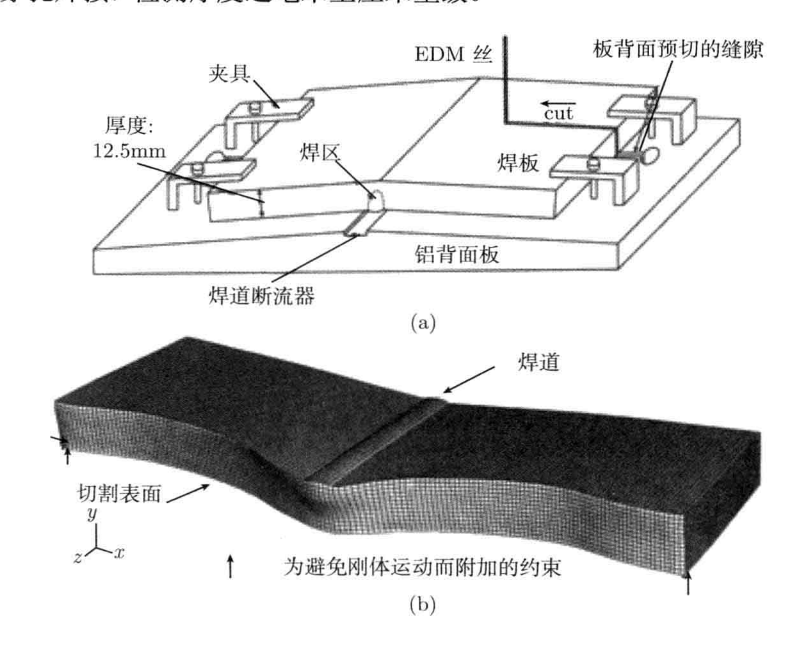


图 11.19 Ni 超合金惯性焊件的通过横管截面性环型应力分量

(a) 刚惯性焊接管；(b) 一般后置焊接热处理后；(c) 高于一般热处理 +50 ℃的后置焊接热处理后

图 11.20 给出在 12.5mm 厚的铁板包含 12- 穿孔 TWL 焊接方法 (图 11.20(a)) 和纵向应力测量的等应力线图 (图 11.20(b) 和图 11.20(c))。

通过这两个例子表明，中子衍射法已用于评价纵向焊接应力。这种方法的主要优点是超过所有其他非破坏测定方法，能提供二维应力绘制图 (map)。在工业上广泛应用穿孔焊接，检测厚度达毫米至厘米量级。



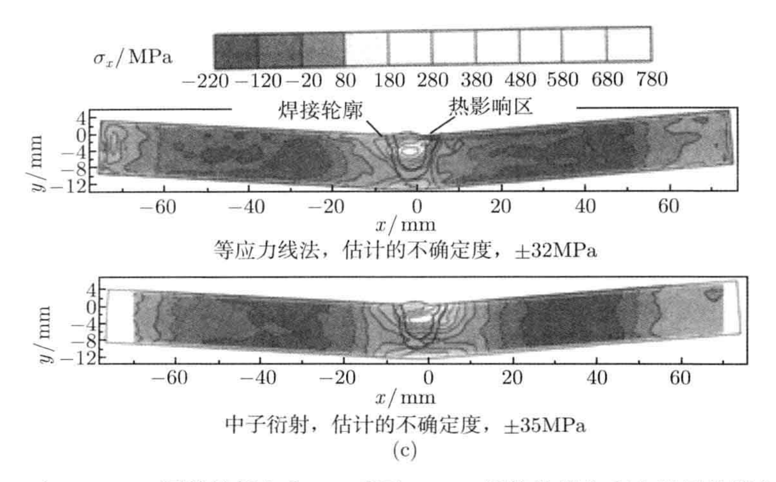


图 11.20　在 12.5mm 厚的铁板包含 12- 穿孔 TWL 焊接的纵向应力测量的等应力线法

(a) 怎样用电学放电机进行焊接的示意图；(b) 用切割引起的应力弛豫，放大 40 倍；(c) 切割制作前推算的残余应力，并与中子衍射测定结果的比较

11.5　控制和消除焊接残余应力的方法

11.5.1　控制焊接残余应力的方法

1. 利用降低结构局部刚度来控制焊接残余应力

构件的刚度增加时，焊后的残余应力将显著加大。因此，在条件许可时，焊前采取一定的工艺措施，将焊接区域的局部刚度降低，能有效地降低焊接残余应力。例如，一圆形封头补焊时，需加一塞块。因封头较厚又是封闭焊缝，所以焊接应力很大，焊后在焊缝中经常发现裂纹。今在靠近焊缝处开两圈缓和槽，降低了接头处的局部刚度，使焊接应力大为降低，有效地防止了裂纹。

2. 利用锤击焊缝区来控制焊接残余应力

焊接残余应力产生的根本原因是由于焊缝在冷却过程中的收缩，因此焊后用小锤轻敲焊缝及其邻近区域，使金属展开，能有效地减少焊接残余应力。据测定，利用锤击法可使残余应力减少 1/4~1/2。

锤击焊缝时，构件温度应当维持在 100~150 ℃，或在 400 ℃以上，避免在 200~300 ℃进行，因为此时金属正处于蓝脆阶段，若锤击焊缝容易造成断裂。

多层焊时，除第一层和最后一层焊缝外，每层都要锤击。第一层不锤击是为了避免产生根部裂纹；最后一层通常焊得很薄，主要是为了消除由于锤击而引起的冷作硬化。

3. 利用预热法来控制焊接残余应力

构件本体上温差越大，焊接残余应力也越大。焊前对构件进行预热，能减小温差和减慢冷却速度，两者均能减小焊接残余应力。

预热法经常用于减小合金钢 (奥氏体不锈钢除外)、厚板、刚度大的构件焊接时产生的应力。若构件整体预热有困难时，可采用局部预热，即在焊缝及其两侧不少于 80mm 处进行加热。因为加热区太窄，所以会造成新的温差应力。

4. 利用“加热减应区法”来控制焊接残余应力

焊接时，加热那些阻碍焊接区自由伸缩的部位，使之与焊接区同时膨胀和收缩，就能减小焊接应力，这种方法称为“加热减应区法”，加热的部位就称为“减应区”。

利用“加热减应区法”减小焊接应力，关键在于正确选择“减应区”的部位，总的原则是选择那些阻碍焊接区自由膨胀和伸缩的部位。必须注意，焊接区本身绝不能作为减应区的部位，因为那时焊接应力不仅不减小，相反还会增加。实际操作时，检验减应区的部位是否选择正确，可用气体火焰在该处加热一下，若焊接缝隙处张开，则表示选择正确。

5. 利用高温回火来消除焊接残余应力

由于构件残余应力的最大值通常可达到该种材料的屈服点，而金属在高温下屈服点将降低，所以将构件的温度升高至某一定数值时，应力的最大值也应该减少到该温度下的屈服点数值。如果要完全消除结构中的残余应力，则必须将构件加热到其屈服点等于零的温度，所以一般所取的回火温度接近于这个温度。

(1) 整体高温回火：将整个构件放在炉中加热到一定温度，然后保温一段时间再冷却。通过整体高温回火可以将构件中 80%~90%的残余应力消除掉，这是生产中应用最广泛、效果最好的一种消除残余应力的方法。

回火时间随构件厚度而定，钢按每毫米壁厚 1~2min 计算，但不宜低于 30min，不必高于 3h，因为残余应力的消除效果随时间迅速降低，所以过长的处理时间是不必要的。

(2) 局部高温回火：只对焊缝及其局部区域进行加热消除残余应力。消除应力的效果不如整体高温回火，此方法设备简单，常用于比较简单的、刚度较小的构件，如长筒形容器、管道接头、长构件的对接接头等焊接残余应力的消除。

6. 利用温差拉伸法来消除焊接残余应力

温差拉伸法消除焊接残余应力的基本原理与机械拉伸法相同，主要差别是利

用局部加热的温差来拉伸焊缝区。

温差拉伸法是在焊缝两侧各用一个宽度适当的氧乙炔焰焊炬进行加热，在焊炬后面一定距离，用一根带有排孔的水管进行喷水冷却。氧乙炔焰和喷水管以相同速度向前移动，这就形成了一个两侧温度高 (峰值约为 200 ℃)、焊接区温度低 (约为 100 ℃) 的温度差。两侧金属受热膨胀对温度较低的区域进行拉伸，这样就可消除部分残余应力。据测定，消除残余应力的效果可达 50%~70%。

7. 利用振动法来消除焊接残余应力

构件承受变载荷应力达到一定数值，经过多次循环加载后，结构中的残余应力逐渐降低，即利用振动的方法可以消除部分焊接残余应力。一种大型焊件使用振动器消除应力的装置。

振动法的优点是设备简单、成本低，时间比较短，没有高温回火时的氧化问题，已在生产上得到一定应用。

8. 爆炸法

通过布置在焊缝附近的炸药带引爆产生的冲击波与焊接残余应力的交互作用，使金属产生适量的塑性变形，从而消除焊接残余应力的方法，称为焊接残余应力爆炸法。

11.5.2 消除焊接残余应力的方法

1. 热处理法

热处理法是利用材料在高温下屈服点下降和蠕变现象来达到松弛焊接残余应力的目的，同时热处理还可以改善接头的性能。

1) 整体热处理 (整体炉内热处理、整体腔内热处理)

整体加热热处理消除残余应力的效果取决于热处理温度、保温时间、加热和冷却速度、加热方法和加热范围。保温时间根据板厚确定，一般按每毫米板厚 1~2 min 计算，但最短不小于 30 min，最长不超过 3h。碳钢及中、低合金钢：加热温度为 580~680 ℃；铸铁：加热温度为 600~650 ℃。

2) 局部热处理

局部热处理只能降低残余应力峰值，不能完全消除残余应力。加热方法有电阻炉加热、火焰加热、感应加热和远红外加热等，消除应力效果与加热区的范围、温度分布有关。

2. 加载法

加载法就是通过不同方式在构件上施加一定的拉伸应力，使焊缝及其附近产生拉伸塑性变形，与焊接时在焊缝及其附近所产生的压缩塑性变形相互抵消一部

分，达到松弛应力的目的。

(1) 机械拉伸法。焊缝及近缝区纵向残余拉应力一般为屈服应力 σ_{s}，相应的弹性应变为 ε_{s}，加上拉伸载荷将产生工作应力 σ_{p} 和应变 ε_{p}。因为原来的残余应力已达屈服点，故 ε_{p} 全部为拉伸塑性应变，卸载后焊缝和近缝区的弹性应变为 $\varepsilon_{\mathrm{s}}-\varepsilon_{\mathrm{p}}$，最终的残余应力为 $E(\varepsilon_{\mathrm{s}}-\varepsilon_{\mathrm{p}})$。显然，$E(\varepsilon_{\mathrm{s}}-\varepsilon_{\mathrm{p}})<E\varepsilon_{\mathrm{s}}$，即残余应力降低。若外加载荷引起的工作应力 $\sigma_{\mathrm{p}}=\sigma_{\mathrm{s}}$，则卸载后残余应力全部消失。

(2) 温差拉伸法和低应力无变形焊接法。低应力无变形焊接法，不管是"静态"还是"动态"的，都是在焊接过程中建立一种焊缝温度低于两侧的温度场，与焊后进行的温差拉伸效果是一样的，其原理在此一起叙述。在建立两侧的温度高于焊缝及近缝区的温度场时，两侧高温区的金属膨胀引起焊缝及近缝区拉伸应力 σ_{T} 和拉伸应变 ε_{T}、σ_{T} 与原来的残余应力叠加，从而引起材料屈服，若原来的残余应力达到屈服应力 σ_{s}，则产生的应变 ε_{T} 全部为拉伸塑性应变。最终残余应力为 $\sigma_{\mathrm{s}}-\sigma_{\mathrm{T}}$，残余应力减少了；若 $\sigma_{\mathrm{T}}=\sigma_{\mathrm{s}}$，则残余应力全部消除；若 $\sigma_{\mathrm{T}}>\sigma_{\mathrm{s}}$，则焊缝出现压应力。也就是说，此法不仅可消除残余拉应力，还可产生残余压应力。

温差拉伸法和低应力无变形焊接法消除应力的原理可以这样描述：在建立两侧温度高于焊缝的温度场时，焊缝产生拉伸塑性应变，这与机械拉伸起到的作用类似，使应力降低。其原理也可这样描述：在建立两侧温度高于焊缝的温度场后，在随后的均温过程中，两侧高温区的降温收缩将对焊缝及近缝区沿纵向进行压缩，抵消原来的拉应力，使残余应力降低。

(3) 滚压法。滚压前焊缝的残余拉伸应力为 σ_{s}，弹性应变为 ε_{s}，焊缝滚压时产生拉伸塑性变形和拉伸塑性应变 ε_{p}，滚压后剩余的弹性应变为 $\varepsilon_{\mathrm{s}}-\varepsilon_{\mathrm{p}}$，相应的残余应力为 $E(\varepsilon_{\mathrm{s}}-\varepsilon_{\mathrm{p}})$，显然 $E(\varepsilon_{\mathrm{s}}-\varepsilon_{\mathrm{p}})<E\varepsilon_{\mathrm{s}}$，即残余应力降低。若 $\varepsilon_{\mathrm{p}}=\varepsilon_{\mathrm{s}}$，则残余应力全部消失；若 $\varepsilon_{\mathrm{p}}>\varepsilon_{\mathrm{s}}$，则焊缝出现压应力。滚压法消除残余应力的原理可以这样描述：焊缝滚压时产生拉伸塑性应变，使最终的残余弹性应变减少，从而降低了残余应力。

由此可以看出，上述消除残余应力原理中有一个共同点，即产生拉伸塑性应变，消除应力过的程实质就是将拉伸弹性应变转变为拉伸塑性应变的过程。

总之，所有消除残余应力的过程都是将弹性应变转变为塑性应变的过程。例如，整体和局部高温消除应力处理是利用金属屈服点的降低和保温过程中应力松弛，使弹性应变转变为塑性应变的。锤击和爆炸消除应力分别是用锤击和爆炸的冲击力使残余拉应力区产生拉伸塑性应变，若这一应变小于 ε_{s}，则应力降低；若等于 ε_{s}，则应力全部消除；若大于 ε_{s}，则产生压应力。振动消除应力时，振动产生的交变载荷与残余应力叠加，交变载荷中的拉伸载荷与机械拉伸起到的作用类似，引起构件相应部位拉伸塑性应变，残余应力降低。

11.6　焊接残余应力研究的发展方向

焊接残余应力分析的目的和任务不应仅局限于焊接应力的测量和分析，了解其应力种类、大小和分布，更应该探索焊接残余应力产生的原因和机理，残余应力对焊接件的使用性能的影响规律，进而找到适当的控制和消除残余应力的方法。本章前面几节涉及相关内容，然而焊接残余应力的研究还有许多工作要做。

(1) 被焊接材料和焊接件的种类是极其繁多的，被焊接件的形状也是多种多样的。本章 11.2 节~11.4 节仅对一些典型的焊接件作了介绍，各生产和焊接件的单位应针对本行业所遇到的焊接件进行扩展研究，测量残余应力的大小和分布特征，探索焊接残余应力产生的原因和机理，残余应力对焊接件的使用性能的影响规律，进而找到适当的控制和消除残余应力的方法。

(2) 更重要的焊接件结构内焊接残余应力在焊接件的使用过程中的变化。

焊接件，特别是船舶所处的工作环境是相当恶劣的，除了承受静载外，更大程度上还会遭受交变循环载荷的作用，在这样复杂的受力状态下，结构内部的应力状态也会不断变化。对于全焊接的船舶而言，结构内焊接残余应力的变化将直接关系到其使用性能以及疲劳强度的好坏。因此，为确保焊接件在服役年限内的安全性与可靠性，必须重视和了解复杂工况下结构内焊接残余应力的演变过程。

因此，开展焊接残余应力在焊接件工作环境下的动态残余应力分析和研究是极其重要的。由于实际使用的焊接件的种类繁多，焊接的方法也很多，焊接件的使用环境、受载的情况各不相同，所以需要焊接件的生产、使用和应力分析者的多方结合，才能有针对性地开展研究，获得有实际指导意义的结果。

国内外学者对于焊接结构残余应力释放的影响已进行了积极的研究工作，结合已有的研究成果，罗白璐“交变载荷下厚板表面焊接残余应力的松弛研究”对交变载荷下，厚板对接焊试件表面焊接残余应力的松弛行为进行了研究，获得了不少有工程价值的理论和试验研究结果。研究认为，厚板对接焊试件表面残余应力的释放行为主要受到外加交变载荷应力的大小以及作用方向的影响，并且这种影响只改变焊接残余应力值的大小，却并未改变其分布特征。

参 考 文 献

陈玉安, 周上祺. 2003. 铍焊件残余应力 X 射线断层扫描测定法. 重庆大学学报, 26(6): 63–69.
姜运建, 荆洪阳, 徐连勇, 2009. 等. P92 钢管道焊接残余应力场研究. 压力容器, 26(11): 7–15.
李林贺, 陈芙蓉. 2006. 35CrMnSi 钢平板电子束焊接残余应力模拟与实测. 焊接技术, 35(5): 17–19.
罗白璐. 2010. 交变菏载厚板表面焊接残余应力的松弛研究. 武汉理工大学硕士论文.

宋天民. 2010. 焊接残余应力的产生与消除. 第二版. 北京: 中国石化出版社.
汪建华, 陆皓. 2002. 焊接残余应力形成机制与消除原理若干问题探讨. 焊接学报, 23(3): 75–79.
王者昌. 2000. 关于焊接残余应力消除原理的探讨. 焊接学报, 21(2): 55–58.
游敏, 郑小玲, 余海洲. 2003. 关于焊接残余应力形成机制的探讨. 焊接学报, 24(2): 51–58.
游敏, 郑小玲. 2002. 对接接头横向残余应力调控技术研究. 焊接学报, 23(4): 37–40.
郑朴祥, 宋永伦, 席峰, 等. 2009. 对接焊铝合金板残余应力的 X 射线测试. 机械工程学报, 45(3): 275–281.
Hauk V Z. 1948. Metallkde. 39: 57.
Hutchings M T, Withiers P J, Holden T M, et al. 2005. Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction. Taylor & Francis, New York: CRC press.
Murakawa H. 1996. Computation welding mechanics and its interface with industrial application. Proc. Theoretical Prediction in Joining and Welding, Osaka, Japan, 231–145.

第 12 章　材料和部件的表层喷丸残余应力

许多适用材料或部件常常经过表面加工和处理以提高材料的使用性能，如表面镀层、渗碳或渗氮处理，以及喷丸处理等，本章就专门研究材料和部件表面喷丸处理后的应力测定和分析问题。

表层的含义是否就应该包括表面和近表面一定厚度的区域。如果所研究的表层相当薄，因存在自由表面，一般可认为属于两维应力状态 (或两维主应力状态或两维旋转对称应力状态)，因此可以用相应的应力分析方法。如果表层的厚度大大超过入射线在测量中的穿透范围 (如喷丸喷砂处理)，一般应该认为属于三维应力状态，但在实际应力分析中，仍然当成二轴应力状态来处理，另外又特别注意测定应力随深度的变化。

此外，喷丸还会使衍射线条明显宽化，这可能涉及晶粒细化、微观应力 (应变) 和晶体缺陷 (位错) 等问题。

12.1　喷丸及其对材料性能的影响

12.1.1　喷丸工艺

喷丸处理也称喷丸强化，是提高零件疲劳寿命的有效方法之一。喷丸处理就是将高速弹丸流喷射到部件表面，使部件表层发生塑性变形，而形成一定厚度的强化层。强化层内形成较高的残余应力，由于部件表面压应力的存在，当部件承受载荷时可以抵消一部分张应力，从而提高部件的疲劳强度。喷丸是用来清除厚度不小于 2mm 的或不要求保持准确尺寸及轮廓的中型、大型金属制品以及铸锻件上的氧化皮、铁锈、型砂及旧漆膜，也是表面涂 (镀) 覆前的一种清理方法，广泛用于大型造船厂、重型机械厂、汽车厂等。喷丸强化是一个冷处理过程，它被广泛用于提高长期服役于高应力工况下的金属零件，如飞机引擎压缩机叶片、机身结构件、汽车传动系统零件等的抗疲劳属性。

喷丸强化是在一个完全控制的状态下，将无数小圆形称为弹丸的介质高速且连续喷射，捶打到零件表面，从而在表面产生一个残余压应力层。因为当每颗弹丸撞击金属零件上时，宛如一个微型棒捶敲打表面，捶出小压痕或凹陷。为形成凹陷，金属表层必定会产生拉伸。表层下，压缩的晶粒试图将表面恢复到原来形状，从而产生一个高度压缩力作用下的半球。无数凹陷重叠形成均匀的残余压应力层。

最终，零件在压应力层保护下，极大程度地改善了抗疲劳强度，延长了安全工作寿命。

喷丸又分为喷丸和喷砂。用喷丸进行表面处理，打击力大，清理效果明显。但喷丸对薄板工件的处理，容易使工件变形，且钢丸打击到工件表面 (无论抛丸或喷丸) 使金属基材产生变形。由于 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 没有塑性，破碎后剥离，而油膜与基材一同变形，所以对带有油污的工件，抛丸、喷丸无法彻底清除油污。在现有的工件表面处理方法中，清理效果最佳的是喷砂清理。喷砂适用于工件表面要求较高的清理。

喷丸强化分为一般喷丸和应力喷丸。一般处理时，钢板在自由状态下用高速钢丸打击钢板的里面，使其表面产生预压应力，以减少工作中钢板表面的拉应力，增加使用寿命。应力喷丸处理是将钢板在一定的作用力下预先弯曲，然后进行喷丸处理。

零件喷丸强化后的特点如下所示。

(1) 零件受喷表面残余压应力的大小和压应力层的深度取决于受喷材料的性能和喷丸强度。材料的强度和硬度越高，压应力就越大，压应力层的深度就越浅，喷丸强度越高，压应力层的深度也越大。

(2) 受喷表层的材料组织发生变化。

(3) 受喷表面变得粗糙。受喷表面的粗糙度随着喷丸强度的提高、表层硬度的降低和弹丸尺寸的减小而变差。

(4) 尺寸增大。受喷表面的金属被挤出，形成微小的金属波峰，故而尺寸增大。

测评强化喷丸质量有三个基本参数：强度、覆盖率、表面粗糙度。

1) 喷丸强度

影响喷丸强度的工艺参数主要有：弹丸直径、弹流速度、弹丸流量、喷丸时间等。弹丸直径越大，速度越快，弹丸与工件碰撞的动量越大，喷丸的强度就越大。喷丸形成的残余压应力可以达到零件材料抗拉强度的 60%，残余压应力层的深度通常可达 0.25mm，最大极限值为 1mm 左右。喷丸强度需要一定的喷丸时间来保证，经过一定时间，喷丸强度达到饱和后，再延长喷丸时间，强度不再明显增加。在喷丸强度的阿尔门试验中，喷丸强度表征为试片变形的拱高。

2) 喷丸覆盖率

覆盖率的测量是这样的：先在工件表面涂上一层彩釉或萤光釉，然后按工艺参数对工件进行喷丸，每喷表面一遍将工件取出，在显微镜 (放大镜) 下观察所残留的涂层在表面所占的比例，如还有 20%残留，则覆盖率为 80%；当残留只有 2%时，覆盖率为 98%时，可视为全部清除，即覆盖率为 100%，此时就有一个时间；若达到 400%的覆盖率，就是 4 倍的该时间。

影响覆盖率的因素有零件材料硬度、弹丸直径、喷射角度和距离、喷丸时间

等。在规定的喷丸强度条件下，零件的硬度低于或等于标准试片硬度时，覆盖率能达到 100%；反之，覆盖率会下降。在相同的弹丸流量下，喷嘴与工件的距离越长、喷射的角度越小、弹丸直径越小，达到覆盖率要求的时间就越短。喷丸强化时，应选择大小合适的弹丸、喷射角度及距离，使喷丸强度和覆盖率同时达到要求值。

3) 粗糙度

由于钢丸的喷射，对工件表面的粗糙度产生一定的变化。影响表面粗糙度的因素有零件材料的强度和硬度、弹丸直径、喷射的角度和速度、零件的原始表面粗糙度。在其他条件相同的情况下，零件材料的强度和表面硬度值越高，塑性变形越困难，弹坑越浅，表面粗糙度值越小；弹丸的直径越小，速度越慢，弹坑就越浅，表面粗糙度值就变小；喷射的角度大，弹丸速度的法向分量越小，冲击力越小，弹坑越浅，弹丸的切向速度越大，弹丸对表面的研磨作用就越大，表面粗糙度值就越小。零件的原始表面粗糙度也是影响因素之一，原始表面越粗糙，喷丸后表面粗糙度值降低越小；相反，表面越光滑，喷丸后表面变得粗糙。当对零件进行高强度的喷丸后，深的弹坑不但会加大表面粗糙度值，还会形成较大的应力集中，严重削弱喷丸强化的效果。

12.1.2 喷丸对性能的影响

为了提高材料抗疲劳性能，通常采用喷丸处理在金属靶材的表面引入压缩残余应力。喷丸疲劳强化机理实际上是利用表面残余压应力将疲劳载荷谱下调，即减小了平均应力，因此对喷丸残余应力场的研究显得尤为重要。弹丸撞击靶材后，撞击点周围由于弹塑性变形失配而产生压缩残余应力。随着喷丸参数的改变，靶材喷丸表层还可能会有局部纵向拉应力存在。

目前关于喷丸强化对疲劳性能的影响已经进行了大量的研究，而对喷丸残余应力场，尤其是其特征参量的研究却鲜有报道。喷丸工艺参数对残余应力场的影响很大，如何优化喷丸参数使得以最小的代价获得最理想的表面残余应力分布是当前面临的一大难题。因此，探索喷丸工艺参数与残余应力场的关系是很有必要的。实验室测定喷丸强化试样的残余应力分布一般采用 X 射线法。近来，国内有人对喷丸残余应力场进行了三维有限元分析；国外则有人提出了喷丸残余应力场的数值和经验模型。

实验表明，喷丸强化工艺对材料的抗拉强度 σ_b 没有明显的影响，延伸率 δ 略有降低，表面硬度有所增高，冲击韧性 α_k 略有下降，但喷丸强化能大幅度提高循环载荷作用下金属的疲劳强度。

12.1.3 喷丸工艺适用的领域

喷丸用于提高零件的抗疲劳及耐应力腐蚀能力，适合各种机械、航空、航海、

石油、矿山、铁路、运输、重型机械、军械等。通过喷丸强化，一般可提高疲劳寿命1~3 倍，甚至可提高几十倍。喷丸强化应用在飞机起落架、发动机、各种接头、曲轴、连杆、作动筒、机匣、涡轮盘、叶片等零件，汽轮机，发电机也大量采用。在飞机制造和维修中，零件磨削后，电镀、喷涂前大都进行喷丸强化处理，以提高抗疲劳和耐应力腐蚀能力，是一种不可缺少的工艺。

运作机本工艺：喷丸形变处理是一种专门用来改善和提高机械零件的疲劳断裂和应力腐蚀断裂抗力的表面强化处理工艺 (特种处理工艺)。

喷丸使发生变化：利用高速运动的弹丸 (60~110m/s) 流连续冲击被强化工件表面，迫使靶材表面和表 (0.10~0.85mm) 在循环性变形过程中发生以下变化。① 显微组织结构发生改性；② 非均匀的塑变外表层引入残余压应力，内表层生产残余拉应力；③ 外表面粗糙度发生变化。

喷丸对材料和部件性能的影响：可提高材料/零件疲劳断裂抗力，防止疲劳失效、塑性变形与脆断，提高疲劳寿命。

12.2　喷丸应力的模型数值模拟

12.2.1　有限元法综述

有限元法在数学家冯康首次发现时称为基于变分原理的差分方法，作为服务于求解微积分方程组数值解的数值技术，稳定情形下将微分方程转化为代数方程组，或者将偏微分方程改写为常微分方程的逼近，就可使用标准的数值技术进行求解。

有限元分析法最早起源于土木工程与航空工程中弹性与结构分析问题的研究。其发展可追溯到 Alexander Hrennikoff (1941) 与 Richard Courant (1942) 的工作。Hrennikoff 于 1941 年率先提出求解弹性力学问题的离散元素法，只是缺陷在于构造离散模型的对象仅限于利用杆系结构。尽管如此，这一次可贵的尝试也很好地说明了有限元的思想。有限元法的先驱者们所使用的方法存在很大差异，然而他们具备相同的本质特征，即利用网格离散化的思想，将一个连续区域设法转化为一族离散的子区域，这种子区域通常称为 “元”。Hrennikoff 的工作离散用类似于格子的网格离散区域；而 Courant 的则将区域分解为具有有限三角形的子区域，以用于求解自圆柱体转矩问题萌生的二阶椭圆偏微分方程。Courant 的贡献极大地推动了有限元法的发展，并绘制了早期偏微分方程的研究结果。

由前述内容可知，有限元法的基本思想就是将一个连续的求解域离散化，即将其分割成彼此用节点或离散点联系的有限个单元，进而在单元体内通过假设近似解的模式，用有限节点上的未知参数来表征单元特征，并利用适当方法将各单元的

关系式组合成含有这些未知参数的方程组，通过求解方程组得出各节点未知参数，再利用插值函数求出近似解。在网格划分过程中，我们将每一个小块称为单元。数值模拟方法中的节点是指确定单元形状与单元之间联结的点。其中，节点力为单元上节点处的结构内力，外力则为节点载荷。

“有限元”术语是在 1960 年由美国加利福尼亚州大学 Berkeley 分校土木系的 Clough 教授提出的。学术界公认有限元 (finite element) 这一术语是 Clough 教授的论文《平面分析的有限元法》最先引入的。此方法的提出在当时是为了解决“如何将结构力学中的杆件位移推广连续体介质的力学求解”这一问题的。由于有限元法的提出，计算方法和数值模拟迎来了大发展，从而引发了计算机辅助工程的广泛应用，并因此吸引了众多数学、力学、计算机科学等交叉学科的专家学者开展更深入的研究。

20 世纪 60 年代以后，电子计算机技术的迅猛发展有效地带动了有限元法的工程应用，可以说，有限元法的发展始终与计算机计算速度的提高及大型化的发展趋势息息相关，其应用领域不断扩展。现今，有限元法已能较为完美地解决三维问题等线性或非线性问题、与时间有关的问题和其他多领域的问题。

12.2.2　ANSYS 简介

有限元法具有概念浅显易懂，且容易掌握的特点，不仅能从直观物理模型的角度来理解，也能从探究数学逻辑来研究，一般多适用于应用范围较广的工程实际问题。目前国际通用的主流有限元分析软件有 SAP、NASTRAN、ASKA、ADINA、ANSYS、ABAQUS、MARC、COSMOS 等，这些软件经过多年的研究和发展日益成熟，多种条件下的有限元分析程序齐全，且前后处理程序功能强大易用，借助于计算机技术和计算方法的结合，有限元分析正获得越来越广泛的应用，已经成为工程与科学研究的得力工具。著名的有限元分析软件 ANSYS 可用于流体、结构、电磁场、热、声场和耦合场等分析，用户涵盖了机械、航空航天、能源、交通运输、土木建筑、水利、电子、生物、医学、教学科研等众多领域。ANSYS 软件的出品公司 ANSYS 公司是由美国著名力学专家、匹兹堡大学力学系教授 John Swanson 博士于 1970 年 ANSYS 提供的可独立运行的模块主要包括以下几种。

(1) ANSYS/Multi-physics：这是一款多物理场耦合的分析程序包，可以进行结构、热、流体流动、电磁等独立分析，也可进行这 4 大物理场耦合分析，模拟它们工作时的相互作用，以逼近真实世界的行为。

(2) ANSYS/Mechanical：该模块提供完整的结构、热、压电及声学分析功能。

(3) ANSYS/Structure：该模块提供完整的结构分析功能，包括几何非线性、材料非线性、各种动力学分析等计算能力。

(4) ANSYS/Emag：该模块提供电磁分析功能，可模拟电磁场、静电学、电路

及电流传导分析。

(5) ANSYS/LS-DYNA：该模块提供显式计算功能，用于解决高度非线性结构动力问题，主要提供模拟板料成形、碰撞、爆炸、大变形冲击、材料非线性等计算能力。

(6) ANSYS/Thermal：该模块系从 ANSYS/Mechanical 中派生出来，提供独立的热分析功能。

(7) ANSYS/Ed：提供 ANSYS/Multi-physics 全部功能，但规模限制在很小的级别，多为教学所用。

ANSYS 有限元软件的主要特点包括以下几点。

(1) 单元库有数十种之多，几乎可以用于模拟任何复杂的几何形状；借助辅助工具还可以开展建模，如选择和定义组件元件、拾取工作平面等，为建立有限元模型提供了极大方便。

(2) 建模工具实现了参数化，这可以使用户只需修改部分参数的设置，就可轻松完成系列产品的设计分析。

(3) 软件提供的强大的布尔运算功能有助于实现模拟的精细划分，提高模拟精度。

12.2.3 ANSYS/LS-DYNA 简介

1976 年，DYNA 起源于由 Hallquist 博士主持并在美国 Lawrence Livermore National Lab. 开发完成的项目，经此后 6 个版本的功能补充与改进，逐渐发展成著名的非线性动力分析软件，在各种军用领域广泛应用。1988 年 LSTC 公司创建，推出 LS-DYNA 程序系列；1996 年，ANSYS/LS-DYNA 的推出宣告了 LSTC 与 ANSYS 公司的成功合作，借助于 ANSYS 的支持，LS-DYNA 的分析能力大大增强，因为 ANSYS 前后处理和统一数据库的优点是方便用户使用。

LS-DYNA 能够模拟各种复杂几何非线性、材料非线性和接触非线性问题，特别适合求解各种非线性结构的高速碰撞、爆炸和金属成形等非线性动力冲击问题，及流固耦合等问题。ANSYS/LS-DYNA 将显式有限元程序 LS-DYNA 和 ANSYS 程序强大的前后处理结合起来，借助 ANSYS 平台有效开展显式动力有限元分析。用户使用 ANSYS/LS-DYNA 时，一般先采用 ANSYS 的前处理模块进行建模，再用 LS-DYNA 做显式求解，最后使用标准的 ANSYS 后处理程序来观看结果。

12.2.4 ANSYS 一般求解步骤

ANSYS/LS-DYNA 的结构包括前处理、分析计算及后处理这三大模块。

前处理中包含了创建模型所需要的命令。这主要包括两部分内容，即实体建模和网格划分。ANSYS 软件提供两种实用的实体建模方法：自顶向下和自底向上。

当利用自顶向下法对实体建模时，先定义一个模型的最高级图元 (如球、棱柱)，将其称为基元，程序就会自动定义相关的面、线以及关键点。在此基础上可以利用这些高级图元来直接构造几何模型，如二维的圆、矩形及三维的块、球、锥与柱。但无论使用自顶向下还是自底向上法，均可以使用布尔运算，以此来组合数据集，进而“雕塑出”一个实体模型来。

具体的前处理步骤包括以下六个主要方面：①定义单元类型和选项；②选择单元类型、定义单元的实常数 (某些单元需要)；③定义材料属性；④建立几何模型；⑤定义网格控制；⑥用网格划分创建的模型，生成有限元模型。在材料性质的定义方面，必须定义的参数主要包括刚度系数 E、弹性剪切模量 G 以及泊松比 ν 等，而对于各向异性材料而言，每个方向的材料参数都不同，因此必须定义材料的时间曲线。

ANSYS 提供的分析类型包括以下主要的 9 种分类：①结构静力分析；②结构动力学分析；③结构非线性分析；④动力学分析；⑤热分析；⑥电磁场分析；⑦流体动力学分析；⑧声场分析；⑨压电分析。

后处理由两部分组成：通用后处理模块 POST1 和时间历程后处理模块 POST26。ANSYS 的后处理用户界面方便易用，对获得求解过程中的计算结果且进行显示帮助很大。在这些结果中，可能包括应力、应变、位移、温度、速度和热流等，其输出形式包括图形显示与数据列表两种。

12.2.5　喷丸工艺的有限元模拟

工程实际中能影响到受控喷丸效果的因素众多，一般很难单独予以控制和研究。实际上，喷丸效果不仅与喷丸工艺参数有关，而且还与受喷材料自身的力学性能有关。为了综合反映喷丸工艺参数的影响，一组工艺参数常用来综合反映 Almen 弧高试片法测得的喷丸强度。然而，因为相同的喷丸强度也许是由相异的工艺参数组合而成的，因此这种方法仍存在相当的局限性。考虑到不同喷丸工艺参数在材料的强化效果上影响各异，并且这些参数之间彼此制约，所以很难通过实验的方法单独研究其各自的影响。当前，学术界和工业界仍然未能建立喷丸工艺参数与加工性能之间的定量联系，而只能依靠实验或经验选择参数，这就导致喷丸技术的发展正遭遇到严重瓶颈。喷丸强化的加工机理非常复杂，有鉴于此，有限元模拟法在国内外学者中渐渐流行。我国国内对于喷丸数值模拟的研究起步相对较晚，燕山大学的王强对高强度钢喷丸后的残余应力场进行了有限元分析，通过改变不同的喷丸参数获得相应的残余应力场，从而得到不同喷丸参数下的残余应力场分布规律。相比而言，国外学者对喷丸数值模拟有更深入的研究。例如，Klemenz 等模拟了喷丸工艺，对不同的喷丸参数如何影响喷丸强化效果进行了深入分析，此外还研究了喷丸工艺计算结果受到模拟机制的影响。作为各向异性材料的单晶高温合金，由于各方

向的材料参数不同，其内部力学性质相对于各向同性材料来说更为复杂，在喷丸处理下的残余应力场也受到影响。利用有限元分析法对这一问题进行数值模拟，分析不同方向不同角度的残余应力分布，成本低，可重复性强。但目前相关的研究报道甚少，究其原因主要是各向异性材料的模型建立过程比较复杂。利用 ANSYS 进行模拟时，相比于各向同性材料只需设置杨氏模量和泊松比 2 个参数而言，正交各向异性材料单弹性模量就需设置 9 个独立变量，而非正交的各向异性材料更是需要设置 21 个独立变量。

12.3 数值模拟实例——各向异性材料喷丸应力的模型数值模拟

12.3.1 喷丸模型的建立

针对喷丸处理过程的实际情形，数值模拟选用了 SOLID164 单元。SOLID164 单元是三维显式结构实体单元，它由 8 个节点组成。此单元只在显式动力分析中使用，且能支持所有许可的非线性特性。SOLID164 单元的几何特性如图 12.1 所示。

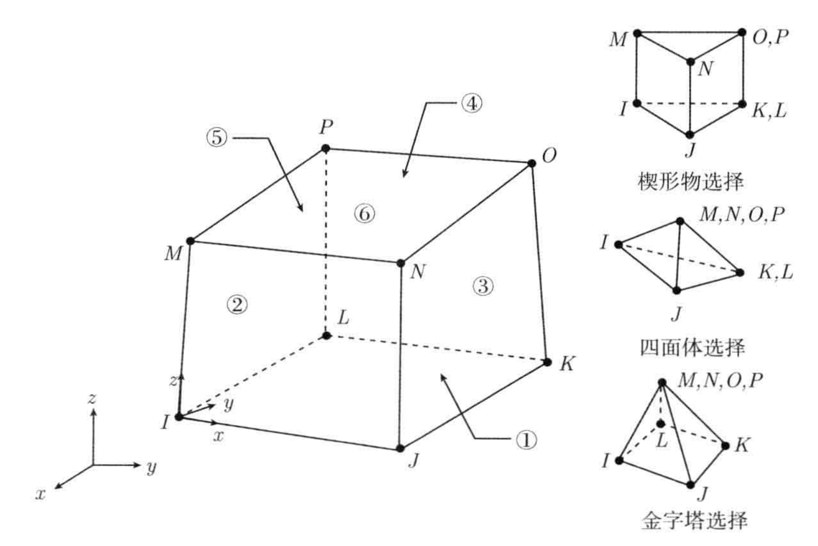


图 12.1 SOLID164 实体单元几何特性

SOLID164 单元可设置的选项有单元算法和单元连续特性。此单元没有实常数。在模拟过程中，压力载荷能施加在单元表面上 (图 12.1 中的圆圈数字代表单元表面)，正法线压力在单元上加载。x、y、z 方向的工作速度与加速度可以通过

EDLOAD 命令施加，为了施加这样的载荷，必须要选择节点并创建一个节点组，再将载荷施加到这个组上。此外，还可以通过 EDLOAD 命令施加刚体的载荷，如位移、面力等。该单元也同时支持几种类型温度载荷的施加。

单元的处理在 ANSYS 有限元模拟中非常消耗资源。ANSYS/LS-DYNA 应用单点积分的单元开展非线性动力分析，这可以极大地节省计算机资源，同时也有利于大变形分析。

Barlat 和 Lian 在 1989 年提出了三参数各向异性屈服准则，其屈服面和按晶体学为基础测得的结果相一致，所以将基于此准则的 LS-DYNA 有限元模型称为三参数 Barlat 模型。该模型采用 Lankford 系数定义受喷材料的各向异性行为，其屈服准则如式 (12.1) 所示。

$$2(\sigma_y)^m = a|\boldsymbol{K}_1 + \boldsymbol{K}_2|^m - a|\boldsymbol{K}_1 - \boldsymbol{K}_2|^m + c|2\boldsymbol{K}_2|^m \tag{12.1}$$

式中，σ_y 为屈服应力，a 和 c 为各向异性材料常数，m 为 Barlat 指数，$\boldsymbol{K}_1$、$\boldsymbol{K}_2$ 为应力张量不变量。a、c、$\boldsymbol{K}_1$、$\boldsymbol{K}_2$ 都可通过 Lankford 系数 (宽度方向与厚度方向的应变比 R 值) 求得。

DD3 镍基单晶高温合金的 Barlat 指数 $m = 0.02$，Lankford 系数可由参数手册提供的不同晶向的应变求得，其余各项参数如表 12.1 和表 12.2 所示。数值模拟中，弹丸设定为刚体，并在铸铁丸、铸钢丸、陶瓷丸等多种丸料种类与大小的情形下进行了模拟试验。

表 12.1　26 ℃下 DD3 单晶合金的主要力学性能

弹性模量 E/GPa			剪切模量/GPa	泊松比	密度/(g/cm^3)
$E\langle 100\rangle$	$E\langle 110\rangle$	$E\langle 111\rangle$			
131.5	223.0	304.5	137	0.300	8.20

表 12.2　不同温度不同取向下 DD3 单晶合金的抗拉强度和屈服强度

结晶取向	抗拉强度/MPa			屈服强度/MPa		
	760 ℃	850 ℃	950 ℃	760 ℃	850 ℃	950 ℃
$\langle 100\rangle$	1150	1020	695	915	—	1030
$\langle 110\rangle$	905	865	605	870	840	830
$\langle 111\rangle$	1160	940	640	525	490	510

弹丸材料是影响喷丸强度的主要工艺参数之一，由于不同的弹丸材料影响到弹丸的动能，从而对转化为残余应力的能量构成影响，因此选择合适的弹丸材质在喷丸处理中非常重要。业界常用的喷丸材料主要包括铸铁丸、铸钢丸、陶瓷丸和玻璃丸等，但由于玻璃丸易碎，所以现今已很少使用，取而代之的多是陶瓷丸。由于弹丸材质的重要性，本章在有限元分析中分别模拟了选用不同材质弹丸进行喷丸

处理的情形，考虑到工业中实际应用时弹丸材质的区别主要体现在密度上，所以有限元模型通过调节不同的弹丸密度实现了对弹丸材料影响的变量控制。

从图 12.2 可以看出，经过高速丸流的冲击，DD3 表面出现了弹坑，弹丸的正下方形成了塑性变形区，其应力分布以残余压应力为主，而在近表面出现了微弱的残余拉应力。在局部坐标系下，(001) 晶面最大残余压应力约为 −850MPa，出现在层深为 10μm 处，与 X 射线衍射残余应力值相一致。

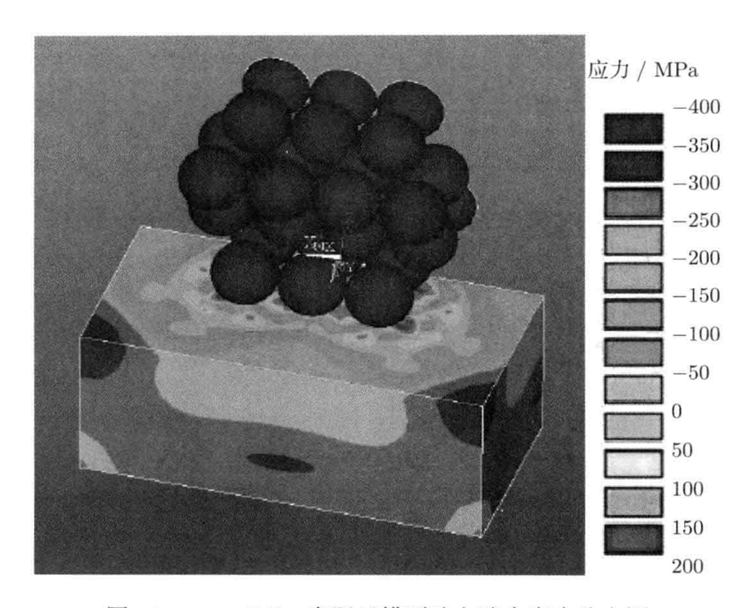


图 12.2 4-4 DD3 有限元模型喷丸残余应力分布图

12.3.2 残余应力随层深和取向的变化

数值模拟分析均以 (001) 晶面取向的试样，残余应力随层深的变化及表层残余应力随取向的变化关系，与实验数据的对照图示于图 12.3 和图 12.4 中，其中，φ 是对 X 轴 ([100]) 的夹角。

由图 12.3 可以看出，利用有限元模拟得到的残余应力层深曲线与实验数据点比照结果相一致，喷丸速度为 80m/s、覆盖率为 80%时，表面残余应力约为 −700MPa，最大残余应力约 −850MPa，最大应力层深为 12μm，总体层深为 200μm。伴随层深增加，材料中的残余压应力逐渐减小。由图 12.4 可以看出，经数值模拟得到的 DD3(001) 面表面残余应力随测试角的分布曲线与实验数据点非常接近，模拟结果显示，在前述实验条件下，$\varphi = 0°$ 和 90° 时残余压应力最大，约为 −400MPa；随着测试角的增大，残余压应力先减小后增大，峰值在 $\varphi = 45°$ 时出现，为 −185.5MPa。

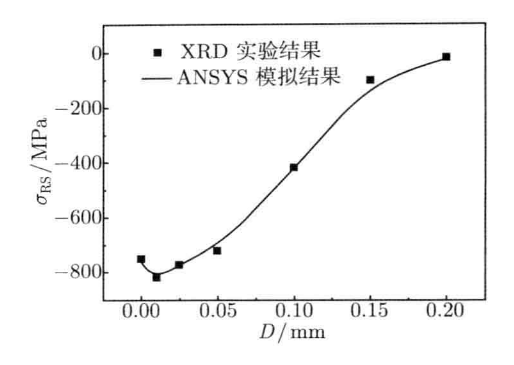


图 12.3　有限元模拟喷丸处理后 DD3 残余应力随层深分布曲线及与实验结果的对照

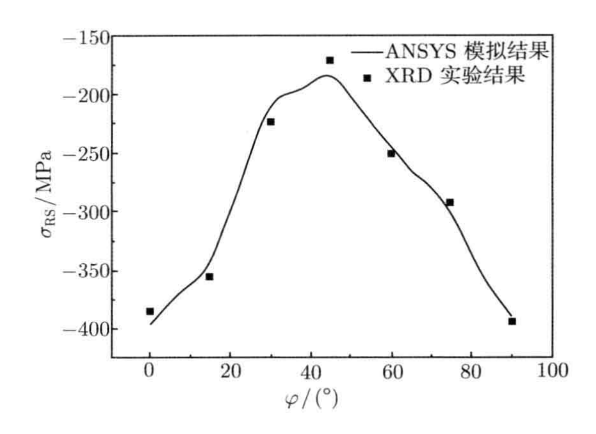


图 12.4　有限元模拟喷丸处理后 DD3(100) 面表面残余应力随测试角分布曲线及与实验结果的对照

12.3.3　覆盖率对喷丸残余应力场的影响

数值模拟试验测试了多种覆盖率条件下的残余应力，利用层弹丸叠加，设定喷丸覆盖率分别为 50%、75%、100%，控制喷丸速度为 80m/s，模拟得到镍基单晶高温合金 DD3 的 (001) 面残余应力沿不同取向的变化曲线，其残余应力分布如图 12.5 所示；得到残余应力分布随层深的变化曲线，如图 12.6 所示。由此可以观察到，随着喷丸覆盖率的提高，(001) 面喷丸后残余应力的极小值仍出现在 $\varphi = 45°$，但极小值相应增大，曲线整体变化类似平移，表面残余应力均有不同程度的增大，喷丸残余应力场中最大压应力、总体层深及最大应力层深均相应地提高。50%覆盖率时材料内只发生部分变形，整体残余压应力数值及应力层深均比 100%覆盖率的结果小，这是因为此时残余压应力并未完全形成。

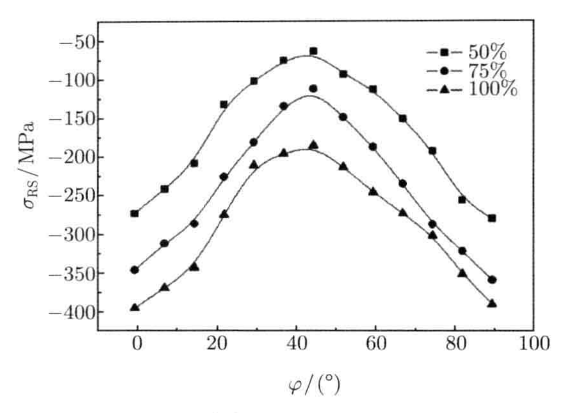


图 12.5 80m/s 不同喷丸覆盖率下 DD3(100) 面表面残余应力取向曲线

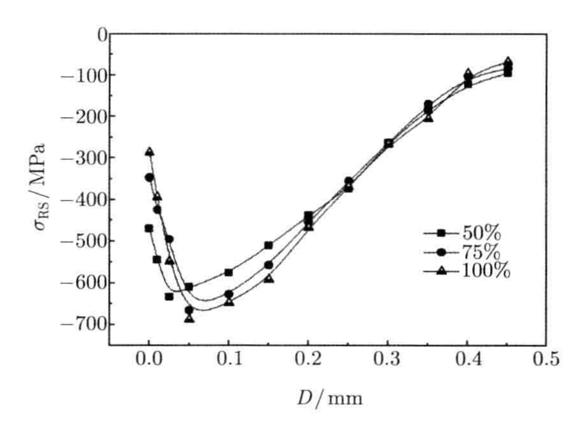


图 12.6 80m/s 不同喷丸覆盖率下 DD3 残余应力层深曲线

12.3.4 不同材质弹丸材料对喷丸残余应力的影响

所用弹丸材料如下:

弹丸材料	密度/(g/cm^3)	杨氏模量/MPa	泊松比	表面硬度 (HRC)
铸钢丸	7.3~7.9	180~205	0.3	45~50
铸铁丸	6.5~7.2	120~160	0.25	58~65
陶瓷丸	3.6~3.9	320~370	0.26	

有限元分析时,设定喷丸速度为 80m/s,选择 4 层弹丸实现 100%覆盖率,分别按照不同弹丸的力学性能调节密度数据,在此条件下,模拟得到残余应力随测试角及层深的变化如图 12.7 和图 12.8 所示。由有限元分析结果可知,在三种常用材质的弹丸中,陶瓷丸引发的残余应力最低,铸钢丸引发的残余应力最高,铸铁丸介

于两者之间。由层深分布曲线可以观察到，铸钢丸对应的最大残余压应力在三种材质中也是最大，且其残余应力的总体层深也相应更大。这种分布规律与弹丸的密度密切相关，由于三种材质的弹丸中，铸钢丸的密度最高，陶瓷丸密度最低，所以在其他参数 (如弹丸直径等) 相同的条件下，密度高的弹丸的动能大，喷丸过程中转化的能量就越多，引起的表面塑性变形越剧烈，因而引发的残余应力更大，相应的层深也更深。

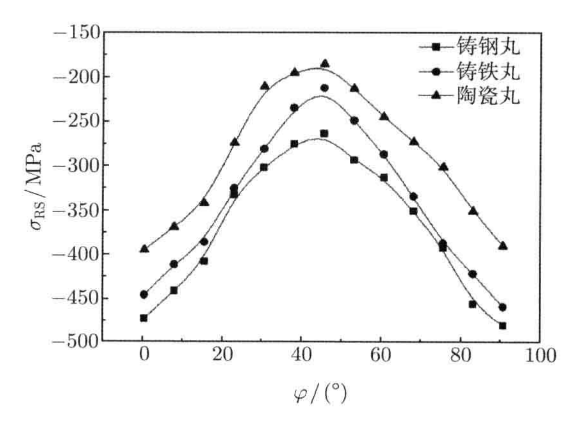


图 12.7　不同材质弹丸处理时 DD3(100) 面表面残余应力取向曲线

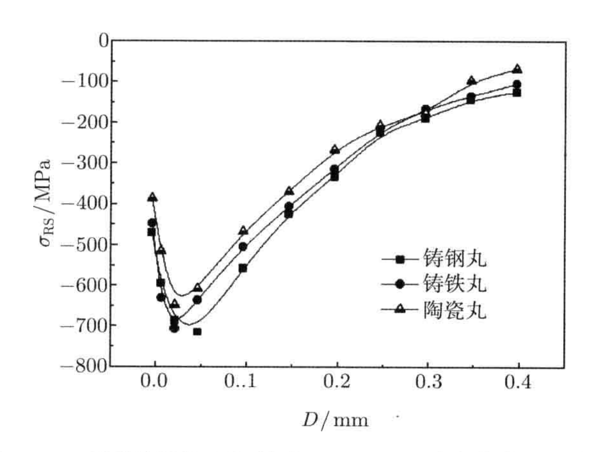


图 12.8　不同材质弹丸处理时 DD3(100) 残余应力层深曲线

12.3.5　弹丸大小对残余应力场的影响

有限元分析试验选取了半径分别为 0.2mm、0.3mm、0.4mm 的三种 Al_2O_3 陶瓷弹丸作为喷丸处理的丸粒，设定喷丸速度为 80m/s，观察 DD3 试样残余应力场分布，总结弹丸大小对于应力的影响。数值模拟得到的残余应力取向曲线和层深曲

线分别如图 12.9 和图 12.10 所示。由图可见，半径小的丸粒引发的喷丸残余应力值较大，但相应层深较浅，且应力减小速度快；半径大的丸粒体现出相反的特征。在取向曲线方面，不同半径的丸粒引发的残余应力极小值出现的角度基本一致，对于 (100) 面而言，都约为 45° 测试角；而不同半径的弹丸引发的残余应力大小则遵循小半径丸粒应力值大、大半径丸粒应力小的规律，与前述一致。另外，通过时间序列后处理器观察到的喷丸处理结果显示，就模拟得到的喷丸整体情况而言，喷丸速度一定时，受喷 DD3 试样表面产生的弹坑直径与弹丸大小呈线性关系，可以推测，这是半径大的弹丸能产生较深喷丸残余应力层的原因之一。

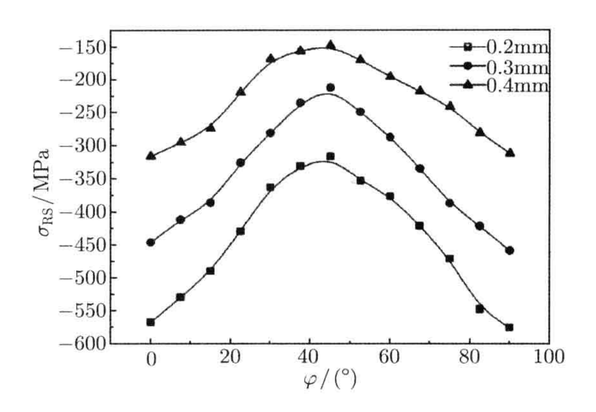


图 12.9 不同半径弹丸处理时 DD3(100) 面表面残余应力取向曲线

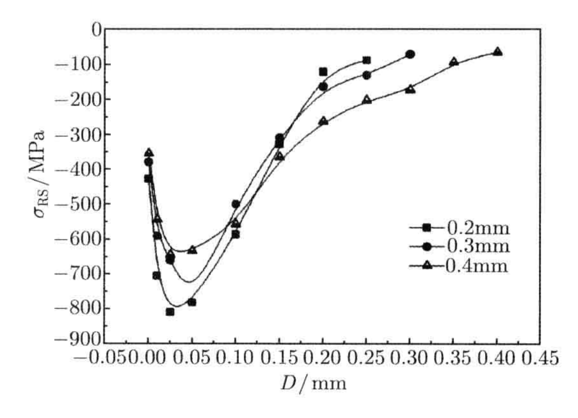


图 12.10 不同半径弹丸处理时 DD3(100) 面残余应力层深曲线

12.3.6 喷丸速度对残余应力场的影响

模拟试验设置陶瓷丸的喷丸速度分别为 60m/s、80m/s、100m/s 三种典型数

值，得到的结果显示于图 12.11 和图 12.12 中。由此可以观察到，在较高的喷丸速度下，残余应力场更强，最大残余应力层深也更深；在取向方面，大小遵循前述规律，而极值仍旧出现在相对同一的测试角度上。但若对应力分布图进行仔细观察，也可以发现，不同喷丸速度下，材料表面的残余应力区别不是很大，三种弹丸速度下的表面残余应力基本保持在 −350MPa 附近。究其原因可以解释为表面的塑性变形使得单晶晶粒多晶化，在不同速度的弹丸冲击下将动能传递到材料内部，而引起的表面形变相差不大。在不同喷丸速度下，受喷 DD3 试样出现的最大压应力也区别不大，且其最大压应力对应的层深也相应维持在同一量级上，可见喷丸速度对残余应力场的影响较前几种参数而言相对较弱。

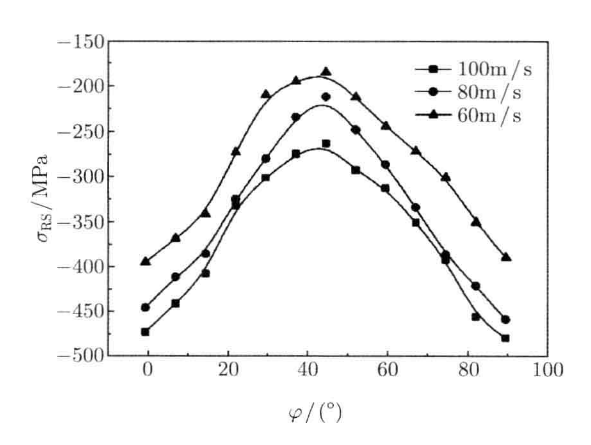


图 12.11　不同射速弹丸处理时 DD3(100) 面残余应力取向曲线

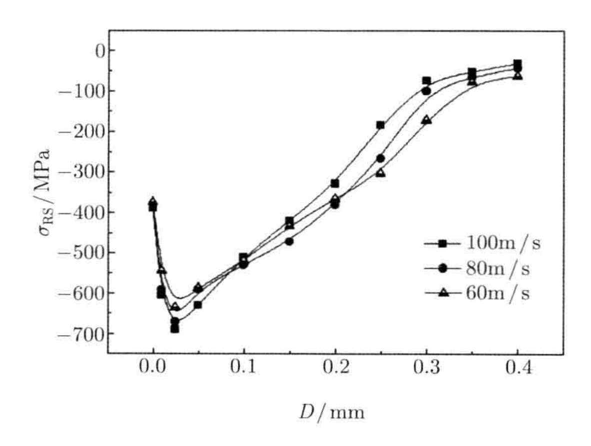


图 12.12　不同射速弹丸处理时 DD3(100) 表面残余应力层深曲线

12.4 镍基合金单晶喷丸应力的测定

12.4.1 镍基合金单晶及其应用

DD3 镍基单晶合金的优越性能：成分较简单，不含稀缺贵重金属元素，成本较低；具有优越的抗热疲劳性能，组织稳定性好；中、高温性能良好；广泛应用于制造 1040 ℃以下工作的航空发动机和燃气轮机涡轮叶片。

沉淀强化的镍基单晶高温合金主要包括两个共格合金相：基体相，面心立方结构；沉淀强化相，立方 LI_2 结构；均匀镶嵌在基体中 Ni_3Al 型的金属间化合物。镍基单晶合金由于完全消除了晶界，排除了多晶材料高温下易出现的晶间断裂，因此具有卓越的高温蠕变和疲劳性能，被广泛应用于制造航空发动机和燃气轮机涡轮叶片及其他高温部件。

部件在生产和服役过程中存在诸多引入残余应力因素，如制造过程中喷砂和服役过程中的高温塑性变形，残余应力对于单晶高温合金的内部组织及性能影响至关重要。

受控喷丸是利用表面层塑性变形来提高零件强度的一种表面处理方法。喷丸处理产生的压缩应力，可以抵消由机械加工和表面处理等工艺过程在零件上产生的拉应力，能有效提高材料的疲劳寿命，因此在航空工业中得到广泛应用。

12.4.2 应力测定方法

本实验采用受控喷丸技术对不同取向晶面 (001)、(110)、(111) 的镍基单晶高温合金样品进行表面强化处理，研究了表面残余应力在不同取向下的分布。三种喷丸晶面 (100)、(110) 和 (111) 在测量中的坐标系关系如表 12.3 所示。

表 12.3

喷丸晶面	X 轴	Y 轴	Z 轴
(100)	[001]	[010]	[100]
(110)	[001]	$[1\bar{1}0]$	[110]
(111)	$[\bar{1}\bar{1}2]$	$[\bar{1}10]$	[111]

由此可见喷丸面 (100)、(110) 和 (111) 的法线 Z 分别与 [100]、[110] 和 [111] 平行；X 轴则分别与 [001]、[001] 和 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 平行；Y 轴分别与 [010]、$[1\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}10]$ 平行。因此，在 (100)、(110) 和 (111) 面喷丸测试时的 φ 角分别是对 [001]、[001] 和 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 而言。

应力计算公式为

$$\sigma_\varphi = \left[-\frac{1}{2}\cot\theta_0 \frac{1}{(1/2)S_2^{hkl}}\right]\frac{\partial(2\theta_{\varphi\psi})}{\partial(\sin^2\psi)} \tag{12.2}$$

喷丸工艺参数如下所示。

丸材料：硅酸盐；丸直径：0.3mm；压力：0.3MPa；覆盖率：80%、200%、400%；工作温度：室温；Almen 强度：0.42mmA、0.53mmA、0.65mmA；应力测量仪器：X-350A 型 X 射线应力测定仪。测量方法及测量参数如下所示。

测量方法：$\sin^2\psi$；辐射靶：Cr-K_α；准直器：Φ2mm；管压：25.0 kV；管流：5.0mA；扫描阶宽：0.10°；衍射晶面：(220)；2θ 扫描起始角：121.00°~137.00°；ψ 角：0°、45°；φ 角：0°、−90°；压力常数 $\dfrac{\partial 2\theta_{\varphi\psi}}{\partial \sin^2\psi} = -601\text{MPa}/(°)$。

12.4.3　测量结果和分析

[110]取向镍合金单晶经喷丸后的 X 射线衍射花样如图 12.13 所示。由此可见，80%覆盖率时，[110] 取向的单晶已多晶化，并呈现强烈基体的 [110] 织构，且随覆盖率的增加，[110] 织构明显减弱，直至 400%覆盖率时，仍有较弱的 [110] 织构。

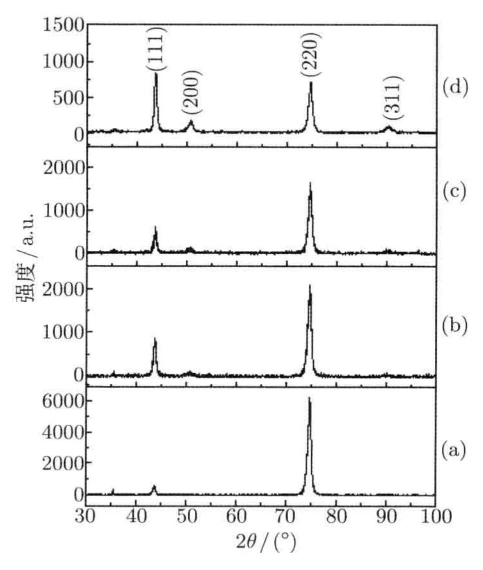


图 12.13　[110]取向镍合金单晶在不同覆盖率喷丸后的 X 射线衍射花样

(a) 未处理；(b) 80%；(c) 200%；(d) 400%

[100]和 [111] 取向镍合金单晶在不同覆盖率喷丸后的 X 射线衍射花样分别如图 12.14(a) 和图 12.14(b) 所示。可见经喷丸后单晶表面都多晶化，[100] 呈现强烈的 [100] 织构，也随覆盖率的增加 [100] 织构减弱；类似 [111] 取向，单晶经喷丸后呈现强烈的 [111] 织构，也随覆盖率的增加而减弱。

[100]、[110] 和 [111] 三种取向单晶的应力分布如图 12.15(a)~ 图 12.15(c) 所示。由此明显可见，三种取向已多晶化的表面都呈现压应力，而且随覆盖率的增加，压

应力增大。其随 φ 的变化正说明 (100)、(110) 和 (111) 平面内的各向异性。

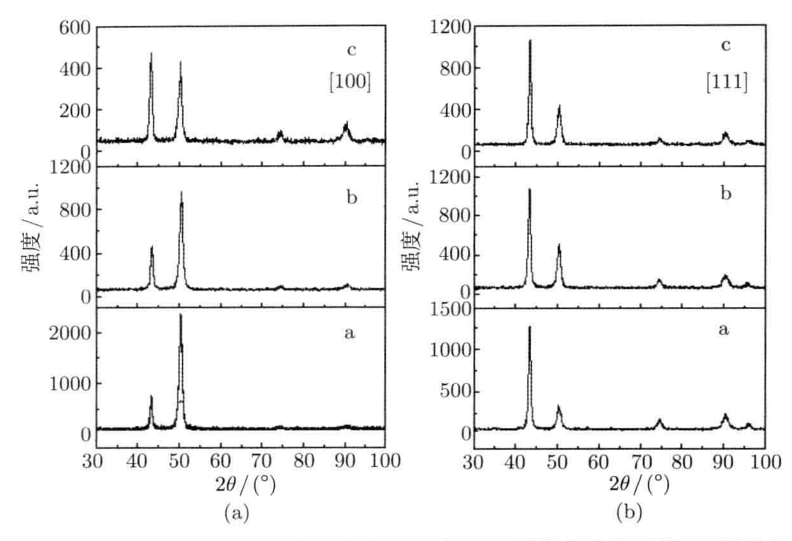


图 12.14 [001](a) 和 [111](b) 取向镍合金单晶在不同覆盖率喷丸后的 X 射线衍射花样
图中 a、b 和 c 分别对应于 80%、200%和 400%的覆盖率

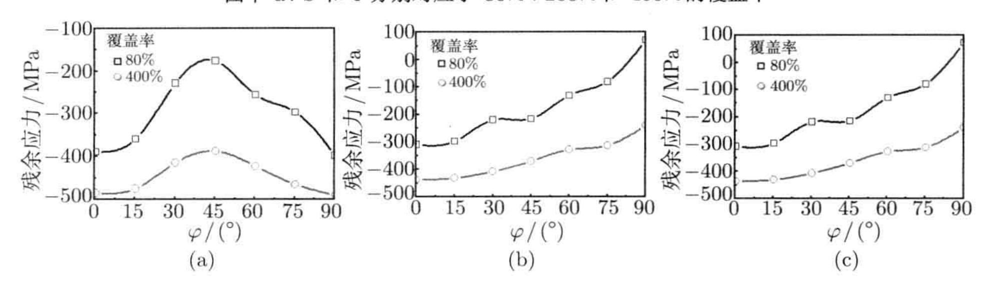


图 12.15 [100](a)、[110](b) 和 [111](c) 取向镍合金单晶喷丸样品沿不同测量方向的残余应力分布

为了比较不同取向样品的应力差别，把覆盖率分别为 80%和 400%的三种取向样品的应力分布分别示于图 12.16(a) 和图 12.16(b)。由图可见，在高覆盖率的 (400%) 情况下，[111] 取向的压应力大于 [100] 取向的应力，[110] 取向的样品压应力最小。其间的差值还与应力测量的方位角 φ 有关。这一规律与面心立方结构 (111)(100)(110) 晶面原子面密度相关，(111) 面的原子面密度最大，(100) 次之，(110) 最小，其理论原子面密度分别为 2.667、2.000 和 1.414 原子数/a^2(a 为立方晶体的点阵参数)。当覆盖率较小 (如 80%) 时，一般还是 [111] 取向的样品经受最大的压应力，而 [100] 次之，[110] 最小，但在某些 φ 位置，因多重因素的复合作用，可能出现 $\sigma_{100} < \sigma_{110}$ 的情况，如图 12.16(a) 所示 $\varphi = 32^\circ \sim 45^\circ$ 的情况。最后获得在一般情况下 $\sigma_{111} > \sigma_{100} > \sigma_{110}$ 的结论。

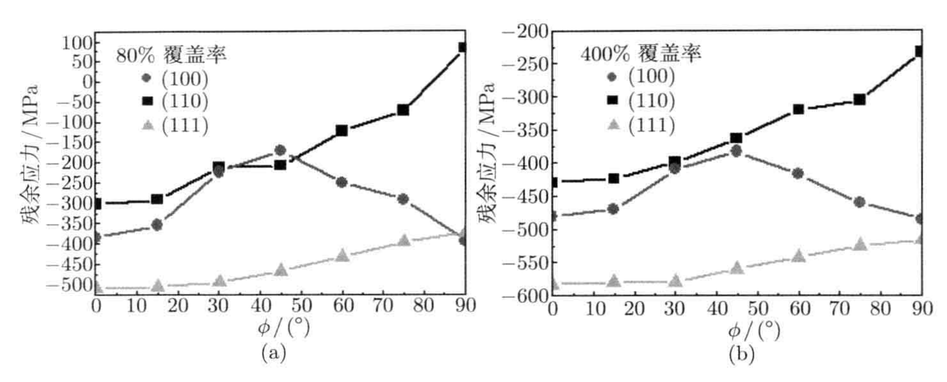


图 12.16　在 80%(a) 和 400%(b) 覆盖率情况下不同取向镍合金单晶喷丸后样品的残余应力分布

12.5　TiB_2/Al 复合材料喷丸应力及其松弛的研究

12.5.1　TiB_2/Al 复合材料喷丸应力的测定

TiB_2/Al 复合材料的基体为 6351Al 合金，成分 (质量分数，wt%) 为 Si 1.1、Mg 0.7、Mn 0.7、Al 余量。X 射线衍射谱图如图 12.17 所示，图中标注出各组成相衍射峰及其对应晶面指数。基体为面心立方结构。TiB_2 增强体对应的 PDF 卡片号为 35-0741，晶体参数 $a = 3.030$ Å、$c = 3.229$ Å，为简单六方结构。

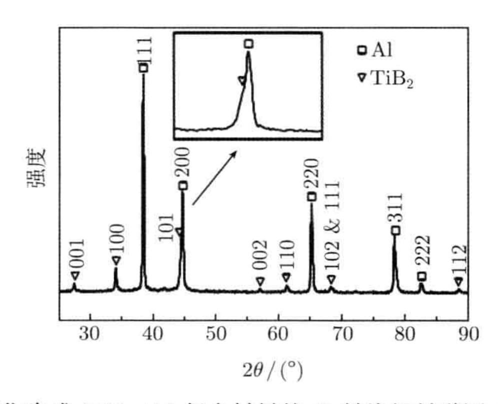


图 12.17　原位生成 TiB_2/Al 复合材料的 X 射线衍射谱图 (Cu-K_α 辐射)

分别采用应力喷丸、变温热喷丸和复合喷丸三种工艺对复合材料进行喷丸处理。应力喷丸是在喷丸过程中，首先对复合材料分别预加拉应力 100 MPa 和 200 MPa，然后进行喷丸处理，喷丸温度为室温。变温热喷丸过程中，首先将样品预热，然后进行喷丸处理，预热温度分别为 100 ℃和 200 ℃，喷丸结束时样品温度基本降

至室温。在复合喷丸中，首先对材料进行预加拉应力 100 MPa 并预热 150 ℃，然后进行喷丸处理。结合应力喷丸和变温热喷丸的复合喷丸是在预加拉应力的情况下对材料进行变温热喷丸，因而复合喷丸具有热喷丸残余应力稳定性较高和应力喷丸残余压应力较高的优点，而且强化效果更明显。

图 12.18 为不同喷丸强度下经传统喷丸 TiB_2/6351Al 的残余应力场。从图中可以看出，实测结果符合喷丸残余应力分布的一般特征。根据图 12.18 获得的残余应力场分布特征参数如下所示。

喷丸强度/mmA	表面残余压应力/MPa	最大残余压应力值/MPa	残余压应力总体层深/μm	最大残余力对应层深/μm
0.15	−123	−175	290	60
0.23	−127	−190	340	80

结果表明，随着喷丸强度的提高，形变层内残余压应力提高，受残余压应力的总体深度和最大残余压应力的深度也相应增大。

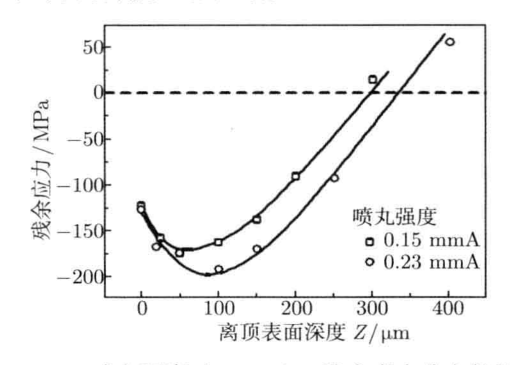


图 12.18 喷丸强度对 TiB_2/Al 残余应力分布的影响

喷丸残余应力的大小及分布与弹丸造成的塑性变形量密切相关。当喷丸强度较高时，弹丸的动能较大，造成表层材料产生较大的塑性变形，且影响深度变大，因而在较高的喷丸强度下，残余压应力总体层深、最大残余压应力和表面残余压应力相应提高。此外，最大残余压应力对应深度也略有提高，但均介于 50~100μm。在弹丸撞击下，材料表面产生压坑，并向材料内部传递弹性波，从而在内部产生弹性变形，这种弹性波随着弹丸能量的提高而增强。当弹丸反弹后，部分弹性回复，从而在次表层产生较大的残余压应力，其深度随着喷丸强度的提高而增大，总体影响深度较浅，最大残余压应力对应深度的变化也较小。

复合材料变温热喷丸残余应力沿深度的分布如图 12.19 所示。从图中可以看出，初始喷丸温度越高，残余压应力越大。不同初始喷丸温度下，复合材料的残余应力分布特征参数如下所示。

T_0/℃	表面残余压应力/MPa	最大残余压应力值/MPa	残余压应力总体深度/μm	最大残余力对应深度/μm
100	−140	−222	383	80
200	−154	−255	425	92

结果表明，随着初始喷丸温度的提高，残余应力场的各特征参数相应提高，初始温度 $T_0 = 200$ ℃喷丸样品的表面残余压应力和最大残余压应力值分别为 −154 MPa 和 −255 MPa，且其残余压应力总体深度也大幅度提高。喷丸残余应力场特征参数的变化是由高温下材料的强度降低和弹丸的影响深度相对增大引起的。喷丸产生的残余压应力能够部分或全部抵消外加拉应力，因而较大的残余压应力总是有利于提高材料的疲劳性能，变温热喷丸优化了复合材料残余压应力场。

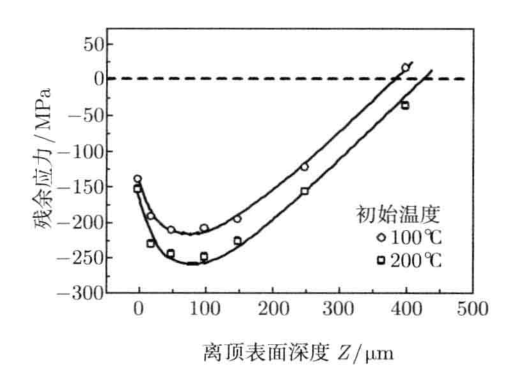


图 12.19　变温热喷丸对 TiB_2/Al 残余应力分布的影响 (喷丸强度为 0.23 mmA)

应力喷丸残余应力分布如图 12.20 所示，特征参数如下所示。

压力/MPa	表面残余压应力/MPa	最大残余压应力值/MPa	残余压应力总体深度/μm	最大残余力对应深度/μm
100	−150	−214	328	78
200	−193	−275	370	96

结果表明，应力喷丸显著提高了复合材料的喷丸残余压应力，随着预加拉应力的提高，残余应力分布特征参数相应提高。预加拉应力为 200 MPa 时，复合材料喷丸残余应力的各特征参数值均较 100MPa 时大。与变温热喷丸相比，在应力喷丸条件下，材料的残余压应力总体深度也有较大幅度的提高。此外，预加拉应力促进了弹丸引起的塑性变形，其影响层也相对较深，因而应力喷丸有效提高了复合材料的残余压应力总体深度和最大残余力对应深度值。

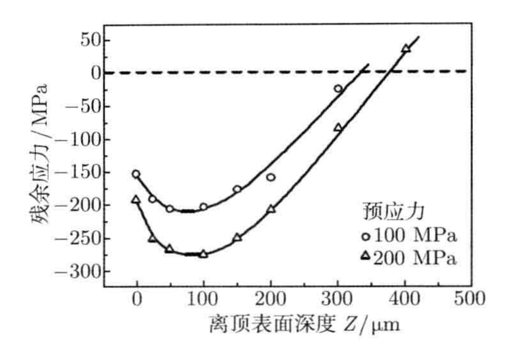


图 12.20 应力喷丸对 TiB_2/Al 残余应力分布的影响

复合材料喷丸残余应力分布如图 12.21 所示，不同喷丸工艺下残余应力分布特征参数如下所示。

喷丸条件	表面残余压应力/MPa	最大残余压应力值/MPa	残余压应力总体深度/μm	最大残余力对应深度/μm
传统的 SP	−124	−176	286	58
100 MPa	−152	−210	320	73
150 ℃	−146	−208	320	96
150 ℃ +100MPa	−191	−255	335	100

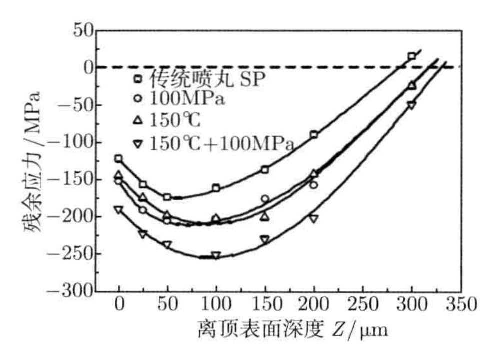


图 12.21 复合喷丸对 TiB_2/Al 残余应力分布影响

预应力为 100 MPa，初始喷丸温度为 150 ℃，喷丸强度为 0.15 mmA

结果表明，在喷丸强度 0.15 mmA 条件下，传统喷丸残余应力分布特征参数均最小，而复合喷丸最大。应力喷丸和变温热喷丸样品的残余应力分布非常接近，均介于传统喷丸和复合喷丸样品之间，但变温热喷丸样品的最大残余力对应深度较大。此外，复合喷丸的表面残余应力也得到较大幅度的提高。这表明复合喷丸有效结合了应力喷丸和变温热喷丸的优点，有效地优化了复合材料的喷丸残余应

力场。

12.5.2　TiB_2/Al 复合材料喷丸应力的松弛研究

1. 喷丸残余应力在外载荷条件下的松弛

TiB_2/6351Al 喷丸表面加载方向 (longitudinal) 和垂直加载方向 (transverse) 残余应力在静载荷和循环载荷下残余应力的变化。每一级静载荷下和每次循环加载的时间均为 5 min，选择循环载荷的大小为 150 MPa。图 12.22 为加载方向和垂直加载方向复合材料喷丸层内的残余应力沿层深的分布曲线。加载方向和垂直加载方向表面残余应力分别为 −140 MPa 和 −119 MPa。从图中可以看出，在残余压应力层内，加载方向残余压应力大于垂直加载方向残余压应力。

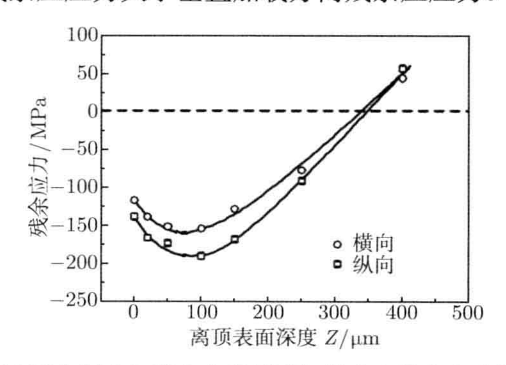


图 12.22　TiB_2/Al 喷丸层内加载方向和垂直加载方向残余应力沿层深的分布曲线

喷丸强度为 0.23 mmA

在静载荷下，复合材料表面加载方向和垂直加载方向残余应力同时发生松弛现象，如图 12.23 所示。从图中可以看出，即使在较低的拉应力水平下，残余应力也发生了少量的松弛。随着外载荷的提高，残余应力的松弛更加明显。在相同的静载荷下，加载方向残余应力的松弛速率高于垂直加载方向残余应力的松弛速率，当静载荷超过约 250 MPa 时，加载方向残余压应力小于垂直加载方向残余压应力。

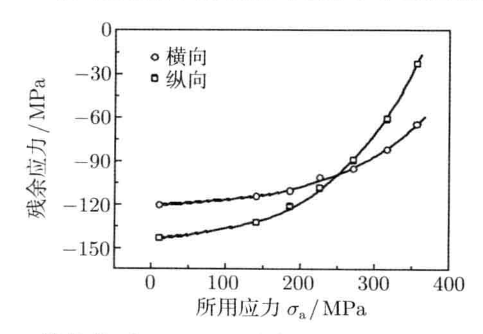


图 12.23　静载荷下 TiB_2/Al 喷丸表面残余应力的松弛行为

复合材料喷丸残余应力在循环载荷下的松弛行为如图 12.24 所示。随着循环周次 N 的增加，加载方向和垂直加载方向残余应力不断松弛。在相同加载循环周次下，加载方向残余应力松弛速率较大。在最初的几个循环中，喷丸残余应力发生快速松弛行为，该阶段可视为静载松弛阶段。对于加载方向和垂直加载方向的残余应力，静载松弛阶段对应的循环周次 N 分别为 10 和 2，此后残余应力进入动载松弛阶段，松弛速率逐渐变小。

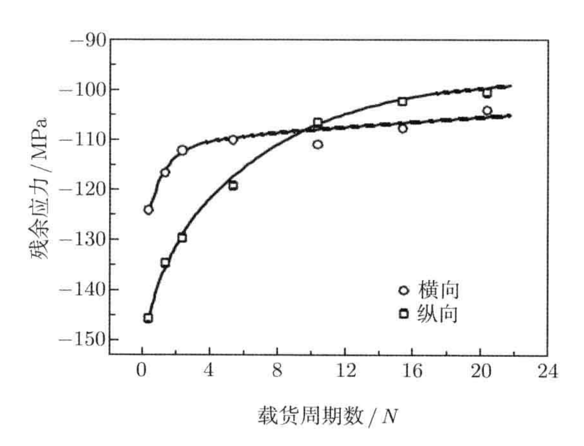


图 12.24　循环载荷下 TiB_2/Al 喷丸表面残余应力的松弛行为

$\sigma_a = 150$ MPa

2. 喷丸残余应力在高温环境下的松弛

研究复合材料喷丸残余应力的高温松弛行为，选择加热温度分别为 150 ℃、200 ℃、250 ℃和 300 ℃。图 12.25 为 $TiB_2/6351Al$ 喷丸样品在不同温度下等温退火 1 h 后残余应力沿层深的分布，图中 As-peened 代表喷丸复合材料的初始残余应力分布状态。从图中可以看出，等温退火后喷丸残余应力发生明显的松弛行为，退火温度越高，残余应力松弛越明显，当退火温度为 300 ℃时，喷丸残余应力几乎完全松弛。不同温度下 TiB_2/Al 喷丸样品经 1 h 退火后残余应力分布特征参数如下所示。

	刚喷丸	150 ℃	200 ℃	250 ℃	300 ℃
DMCRS/MPa	90	75	52	40	32
DCRS/MPa	325	262	205	165	91

结果表明，随着退火温度的提高，最大残余压应力对应层深和残余压应力总体层深逐渐减小。

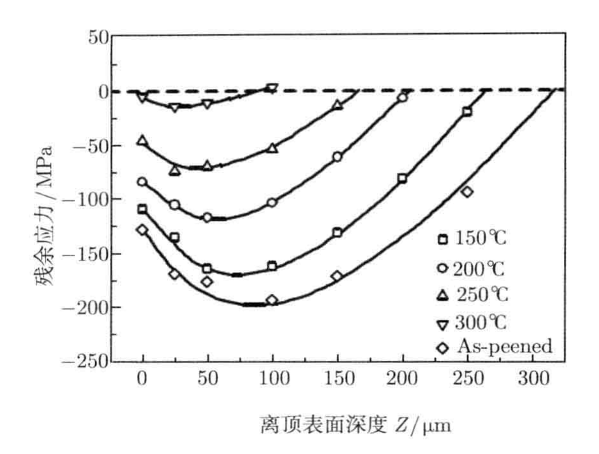


图 12.25　TiB_2/Al 喷丸样品在不同温度下等温退火 1 h 残余应力沿层深的分布

As-peened 代表喷丸复合材料初始残余应力分布，喷丸强度为 0.23 mmA

利用电解抛光技术将喷丸样品剥层至次表层 (25μm)，以获得较大残余压应力，研究喷丸残余应力的在等温加热条件下的松弛行为。图 12.26 为 TiB_2/6351Al 复合材料喷丸残余应力在加热过程中的变化。结果表明，在等温加热条件下，随着退火时间的延长，复合材料喷丸残余应力按幂指数方式发生松弛。退火温度越高和加热时间越长，则残余应力的松弛越明显。与图 12.25 结果相对应，加热结束后，300 ℃ 等温退火样品的喷丸残余应力几乎完全松弛。喷丸残余应力高温下的松弛是一个热激活的过程。在残余应力的促进下，高温状态复合材料的局部区域发生蠕变现象，造成残余应力发生部分甚至全部松弛。

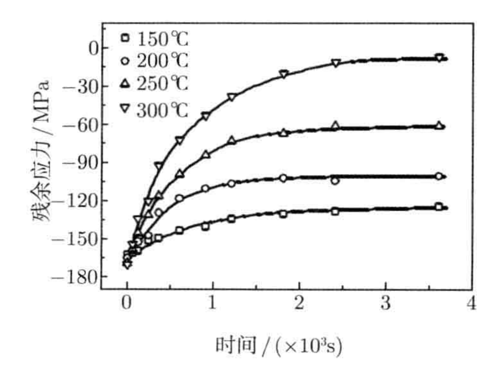


图 12.26　等温加热过程中 TiB_2/Al 残余应力的松弛行为

关于 SiCw/Al 复合材料的测定可参考文献 (栾卫志，2009)。

12.6 Ti 基合金喷丸应力的测定

12.6.1 TC4 钛合金的喷丸应力

TC4 钛合金为 Ti6Al4V 双相 (β + α) 钛合金。图 12.27 为 X 射线应力分析仪所测喷丸 (SP) 与 SP + A(退火) 试样表面残余应力沿层深分布情况。由图可以看到，500 ℃退火 1h 可使 SP 试样表面残余应力几乎完全去除，而次表层仍约有 300MPa 的残余压应力。图 12.28 对比了基材 (BM)、SP、SP + P(抛光)、SP + P + A 和 SP + A 五种表面状态试样表面残余应力 (σ_r)、表面粗糙 (Ra)(由 TAYLOR-HOBSON 表面轮廓仪测定)、表面加工硬化 (以 X 射线衍射峰半高宽度表示) 情况，均以 SP 状态为比较基准。由此可以看到，采用上述几种表面处理，基本上可以将 SP 三因素分离开。

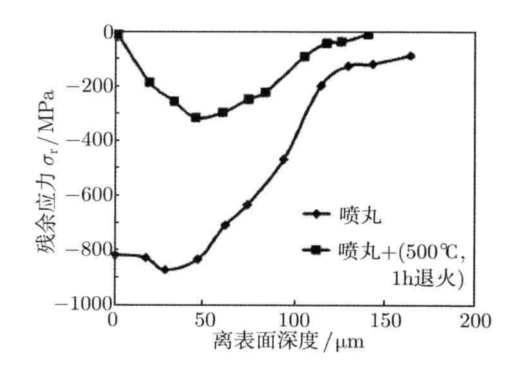


图 12.27 Ti6Al4V 喷丸和喷丸后退火试样残余应力分布

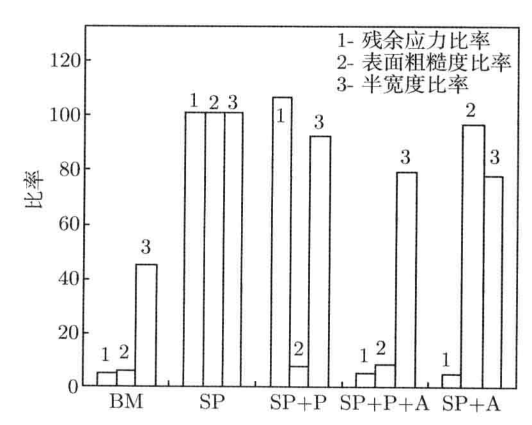


图 12.28 不同表面处理试样表面残余压应力、粗糙度和加工硬化情况的比较

12.6.2 TC4-DT 钛合金喷丸残余应力场及其热松弛行为

受喷材料为厚 6 mm 的经过表面机械抛光处理的 TC4-DT 合金板材，喷丸强化处理在数控气动式喷丸机上进行，采用直径为 0.13 mm 的铸钢丸双面喷丸。采用的喷丸强度分别为 0.10mmA、0.15mmA、0.20mmA、0.30mmA。喷丸材料为铸钢，喷丸覆盖率 100%。采用 TR110 袖珍式表面粗糙度仪测试喷丸材料的表面粗糙度。为防止喷丸材料表面发生氧化，残余压应力热松弛试验在 SK10-5 真空管式炉中进行。选用喷丸强度为 0.2 mmA 的试样，在 150° 和 300 ℃条件下分别保温 5h、10h、15h 和 20h。

对试样逐层化学抛光，利用 X-7000S 型 X 射线衍射仪 (应力附件) 测定 TC4-DT 钛合金抛光试样及经不同喷丸强度强化后的试样不同层深的残余应力分布。内部残余应力的测定要沿着垂直于抛光、喷丸面的方向。被测试样的规格为 20 mm @ 20mm @ 6 mm，使用 $\sin^2\psi$ 方法测试残余应力，所选的入射线与试样表面法线的夹角分别为 0°、15°、30°、40°、45°，测试条件为：靶材 CrK_α；管电压 30 kV；管电流 40 mA；衍射晶面为 (103)，衍射角为 118b；半高宽法定峰。

图 12.29 列出了喷丸强度分别为 0.10mmA、0.15mmA、0.20mmA、0.30mmA 和原始抛光材料的残余应力沿层深分布曲线。由图 12.29 可见，沿垂直于抛光未喷丸试样和喷丸试样表面所测得的残余压应力的分布都符合残余应力场特征曲线，即产生最大残余压应力值位于次表层的残余压应力场。TC4-DT 钛合金喷丸后表面残余应力的产生原因主要是弹丸喷射材料表面产生的不均匀塑性变形，塑性变形程度取决于喷丸强度的大小。喷丸后残余应力的分布是由赫兹动压力和表面层的直接塑性延伸两种过程彼此竞争的综合结果。当弹丸喷射硬材料时，赫兹动压力占优势，此时硬材料表面塑性变形小，而在表面下较小的深度上又存在高剪应力，使

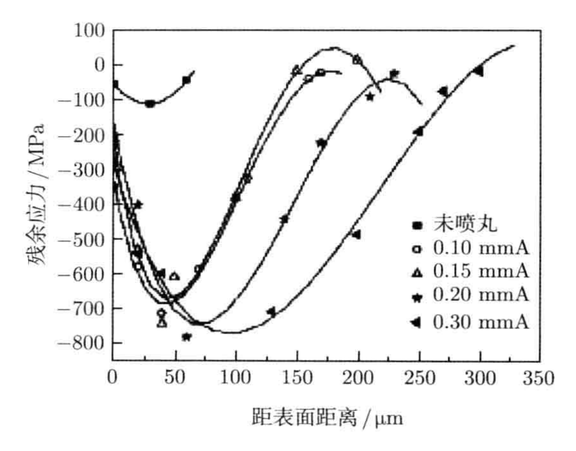


图 12.29　试样残余应力沿层深的分布曲线

得在此深度层产生塑性变形，从而残余压应力的最大值在次表层。然而，弹丸喷射软材料时，弹丸的大部分动能转变为表面层的直接塑性变形，在较深层上的剪应力较低，最大残余压应力将在试样表面。随着喷丸强度的增大，残余压应力场深度基本呈现增大趋势，最大残余压应力深度也逐渐增大。

图 12.30 为 0120mmA 喷丸强度试样在 150 ℃和 300 ℃分别保温 15 h 和 20 h 后的残余压应力沿层深分布曲线。喷丸处理后试样表面残余压应力值为 −203 MPa，最大残余压应力值为 −776MPa。喷丸试样在 150 ℃保温 15 h 热松弛后，表面残余压应力松弛量为 3615%，最大残余压应力松弛量为 2214%。在 300 ℃保温 20 h 后，表面残余压应力和最大残余压应力松弛量分别为 47.3%和 39.4%。相比而言，材料表面残余应力较内部的最大残余应力更容易发生热松弛。

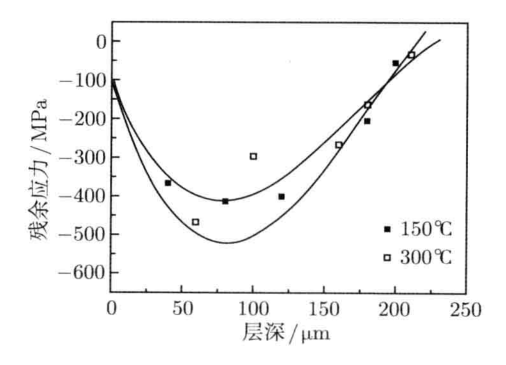


图 12.30 时效处理试样的残余应力分布曲线

图 12.31 为试样经 5h、10h、15h 和 20h 保温后的表面残余压应力值。材料晶粒内和晶界上的原子扩散、位错运动和晶体滑移的难易程度决定温度对应力松弛速率的影响。材料一定时，残余应力热松弛与温度和保温时间有关。在温度处于金属原子扩散速率很低的温度范围内或远低于材料再结晶温度时，应力松弛的最大

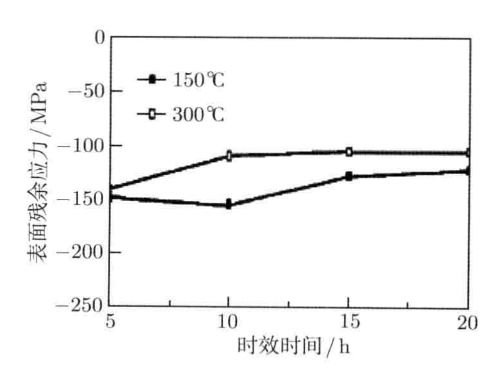


图 12.31 时效时间对试样表面残余应力影响

速率发生在保温的最初阶段。许多喷丸残余压应力热松弛的研究发现，大部分松弛量发生在热暴露的最初 3min 到 1 h 内。由图 12.31 可知，随保温时间的延长，喷丸层表面残余压应力逐渐减小。经 150 ℃和 300 ℃保温 5 h 时，表面残余压应力松弛量达到 25.6%和 30%，此后应力松弛速率逐渐减小。

试验结果显示应力热松弛的动力学过程符合 Zener-Wert-Avrami 公式

$$R^{\mathrm{RS}}/R_0^{\mathrm{RS}} = \exp[-(At)m] \tag{12.3}$$

$$A = B\exp[-Q/(RT)] \tag{12.4}$$

式中，R^{RS} 为在 T(℃) 保温 t 时间后的表面残余应力，R_0^{RS} 为保温前的表面残余应力，m 为决定于松弛机制的参数，t 为保温时间，A 为材料和温度的函数；式 (12.2) 中 B 为常量，Q 为残余应力松弛激活能，R 为玻尔兹曼常量，T 为热松弛温度。

12.6.3　TC18 钛合金的喷丸应力

TC18 钛合金 (Ti5A15Mo5V1Cr1Fe) 是一种新型超 α + β 两相超高强度钛合金。TC18 钛合金的热处理制度为：840 ℃ 1h+FC(炉冷)+750 ℃ 1 h+AC(空冷)+600 ℃ 2h+AC。对 TC18 钛合金进行双重退火处理获得 α + β 双相组织。

喷丸强化在气动式喷丸机上进行，弹丸材料为铸钢和玻璃，喷丸强度为 0.15~0.20N，表面覆盖率为 100%~500%。采用 XRD 和逐层电解抛光，测定 TC18 钛合金经不同喷丸规范处理试样和磨加工试样沿垂直试样表面残余应力的分布。试验在 X-300 型应力分析仪上进行，测定条件为 CoK_α，管电压为 26kV，管电流为 6mA，衍射晶面为 β 相的 (114)，交相关方法定峰，应力常数为 −172 MPa/(°)。

典型的 TC18 钛合金磨加工和喷丸所产生的残余应力场如图 12.32 所示，图中曲线 a 为磨削加工试样应力分布，曲线 b 和曲线 c 为喷丸试样应力分布。残余压应力场的特征可归纳为 4 个特征参量：表面残余压应力 σ_{srs}，最大残余压应力 σ_{mcrs}，最大残余压应力距表面距离 Z_{m} 和残余压应力场深度 Z_0(表 12.4)。

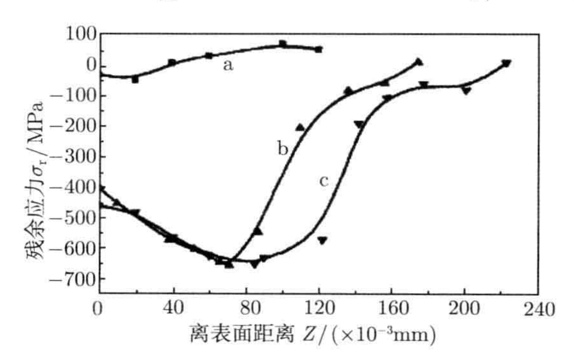


图 12.32　TC18 钛合金沿垂直于表面残余压应力的分布

表 12.4 各种喷丸强化规范下 TC18 钛合金残余压应力的特征参数

丸		丸尺度/mm	喷丸强度/N	覆盖率/%	表面残余压应力/MPa	最大残余压应力/MPa	最大残余压应力距表面距离/μm	残余压应力场深度/μm
玻璃	1	0.2	0.10	200	−500	−670	50	130
	2	0.2	0.15	100	−500	−660	54	118
	3	0.2	0.15	200	−300	−610	30	80
	4	0.2	0.15	200	−510	−640	60	135
	5	0.2	0.15	300	−580	−660	70	150
	6	0.2	0.15	400	−477	−630	75	204
	7	0.2	0.15	500	−460	−665	89	230
	8	0.2	0.20	100	−500	−640	57	150
	9	0.2	0.20	200	−564	−660	69	180
	10	0.2	0.20	300	−600	−658	80	200
	11	0.2	0.20	200	−450	−630	45	98
	12	0.2	0.25	200	−470	−625	48	105
	13	0.2	0.30	200	−480	−650	56	110
钢	1	0.8	0.15	100	−450	−660	65	172
	2	0.8	0.15	200	−480	−657	73	185
	3	0.8	0.20	100	−496	−660	93	200
	4	0.8	0.20	200	−520	−670	95	260
	5	0.8	0.20	300	−400	−660	100	275
	6	0.8	0.20	400	−360	−658	100	280
	7	0.8	0.20	500	−300	−630	150	300

由表 12.4 可知，对于玻璃弹丸而言，在喷丸时间 (正比于表面覆盖率) 一定时，表面残余压应力 σ_{srs} 数值随喷丸强度的增加而增加；在喷丸强度一定时，σ_{srs} 起初随喷丸时间 (表面覆盖率) 的增加而增加，但继续增加喷丸时间 (如覆盖率为 400% 和 500%时)，表面残余压应力 σ_{srs} 有所降低。对钢丸也存在类似现象，但无论在哪一种喷丸工艺下，最大残余压应力 σ_{mcrs} 的数值却几乎没有变化，而且随着喷丸强度和喷丸时间的增加，最大残余压应力距表面距离 Z_{m} 增大，残余压应力场深度 Z_0 也增加，这对改善疲劳性能非常有利。对于表面光洁度较低或表面可能存在较深的微裂纹 (如机械划伤、锻造折叠、发纹和焊接裂纹等) 和类裂纹 (如非金属夹杂物、疏松和缩孔等) 的零件，应采用较高的喷丸强度，以使最大残余压应力深度大于裂纹或类裂纹的深度，从而使裂纹在交变应力或应力腐蚀条件下不发生或不易发生扩展。

残余压应力对改善材料疲劳性能非常有效，但在交变应力或温度的作用下会发生松弛。TC18 钛合金喷丸残余应力在温度和交变应力下发生的松弛情况分别如图 12.33 和图 12.34 所示。温度对应力松弛速率的影响依赖于材料的热性能，即依

赖于金属材料晶粒内和晶界上的原子扩散、位错运动和晶体滑移的难易程度。此外，应力松弛还与高温下的保温时间有关。在温度处于金属原子扩散速率很低的温度范围内，或在远低于金属材料再结晶温度时，应力松弛的最大速率发生在保温的最初阶段。TC18 钛合金在最初的 10h 范围内，随着时间的增加，应力松弛速率急剧减小，并逐渐趋于稳定，(图 12.33)；在交变应力作用下，喷丸残余压应力的松弛也发生在最初阶段 (图 12.34)，TC18 钛合金一般在循环 105 周次后趋于稳定。

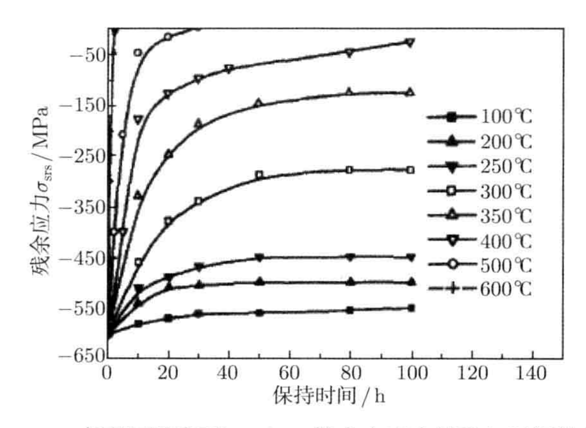


图 12.33　在不同温度下，TC18 钛合金应力松弛与时间的关系

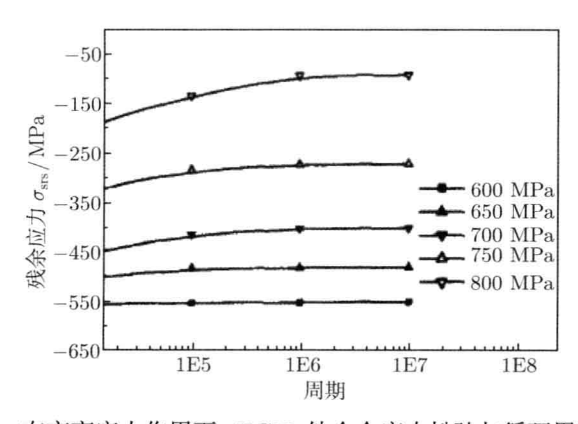


图 12.34　在交变应力作用下，TC18 钛合金应力松弛与循环周次的关系

综上所述，零件使用过程中，在温度和交变载荷单独或共同作用下，对改善材料疲劳性能有贡献的残余压应力会逐渐发生松弛，但是当零件的工作温度低于材料的再结晶温度和承受的交变应力低于材料的疲劳强度极限时，残余压应力的松弛是非常缓慢的。这一结论对在生产和工程实践中使用喷丸强化时具有重要意义。

12.7 喷丸汽轮机叶片残余内应力

喷丸工艺可以改善汽轮机叶片过渡区的残余应力分布和提高汽轮机叶片的疲劳性能。研究表明，喷丸能优化汽轮机叶片表面的残余应力状态，引入有益的残余压应力为提高其疲劳性能提供保障。下面给出一个具体测定的例子。

图 12.35 为 909mm 叶片和 40in(1in=2.54cm) 叶片残余应力测试点分布示意图。叶片材料为 1Cr12Ni3Mo2VN 马氏体不锈钢，喷丸强度为 0.5mmA。残余内应力测试在日本 Rigaku Dank 公司生产的 MSF-2M 型 X 射线应力分析仪上进行。测试条件为 CoKα1 辐射，衍射晶面为 (310)，30kV，10mA，出光口采用平行光束技术，定点计数，步进扫描。采用 PSF 常规法中的固定 ψ 法测量，预设 ψ 为 0°、15°、30°、和 45°，半高宽法定峰，$\sin^2\psi$ 法计算应力。残余应力 $\sigma_{\rm r}$ 由式 $\sigma_{\rm r}=KM$ 求得。其中，K 为 X 射线应力常数，$K=-197$MPa；M 为 $\partial(2\theta)/\partial(\sin^2\psi)$，即 $2\theta\sim\sin^2\psi$ 直线的斜率是实验确定值。仪器测量误差为 ±2MPa。每只叶片的各点分别测试了沿叶片长度方向 (纵向) 和垂直于长度方向 (纵向) 两个方向的残余应力。

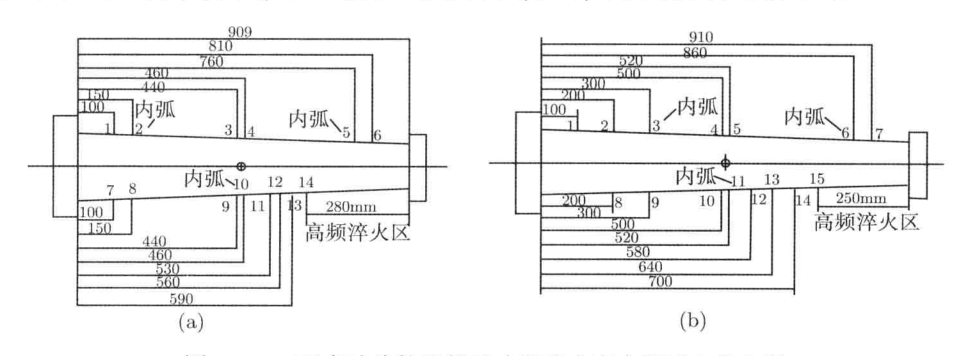


图 12.35 两支叶片的形状尺寸及残余应力测试点分布图

(a) 909mm 叶片；(b) 40in 叶片

喷丸前后叶片残余内应力测试结果如图 12.36 和图 12.37 所示。比较图 12.36 和图 12.37 数据可以看出，喷丸前 909mm 叶片无论是横向还是纵向，其残余应力状态均为压应力，除个别点外，纵向压应力大于横向，最大纵向残余应力为 −469.4MPa，最小纵向应力为 −150.8MPa；而相应的横向应力分别为 −356.5MPa 和 −98.4MPa；40 in 叶片，除个别点外，残余应力表现为拉应力，最大纵向拉应力达 450.4MPa，最大横向拉应力为 432.2MPa，而且不同测试点残余应力值差别较大。两只叶片残余应力的状态不同，可能是由于机加工不同造成的。与喷丸前各点的残余内应力相比，经过喷丸的两只叶片的残余应力状态都发生了有益的变化。对于 909mm 叶片，几乎所有测试点的残余压应力值均在 −500MPa 以上，最大残余

压应力达 −700MPa，横向残余应力提高幅度在 15%~533%(图 12.36)，大部分点在 100%以上。与喷丸前相比，纵向与横向的残余应力差值变小，残余应力分布更加均匀。而对于 40in 叶片，绝大多数点经喷丸后由拉应力转变为压应力，最大残余压应力达 −684.8MPa，应力变化幅度最高可达 498%(图 12.37)；但个别点仍保留残余拉应力状态，如 15 点和 9 点纵向应力；909mm 叶片 6 点和 40in 叶片 8 点横向压应力喷丸后反而出现下降，这可能是由喷丸不均匀造成的。测试过程中，当出现误差较大的情况时，需改变预设值重新测量。909mm 叶片 2 点横向应力、6 点纵向应力以及 40 in 叶片 12 点横向应力喷丸前后均经多次测量未能测出。观察试样表面状况及测试点的位置发现，909mm 叶片 2 点表面粗糙，从而影响了残余应力测量的精度；而 40in 叶片 12 点位于焊接拉筋区，该区位置曲率较大，表面呈加工形成的波浪状，从而影响了测量的精度。试样表面不平整 (40 in 叶片) 和氧化

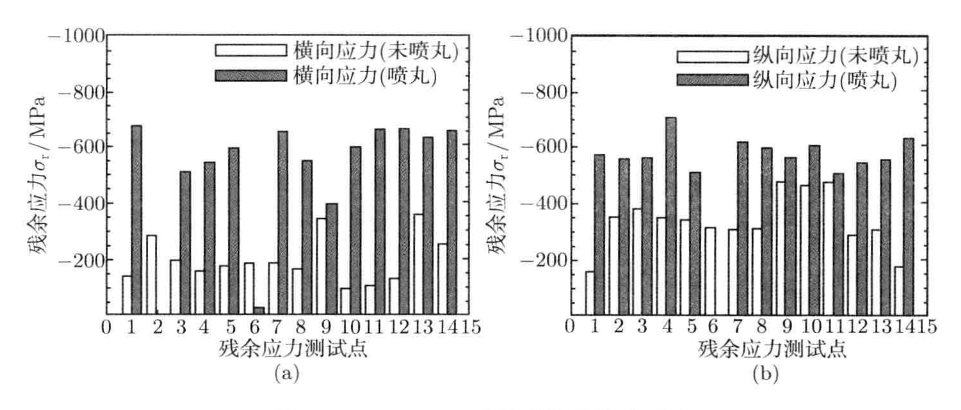


图 12.36　909mm 叶片表面的残余应力

(a) 横向；(b) 纵向

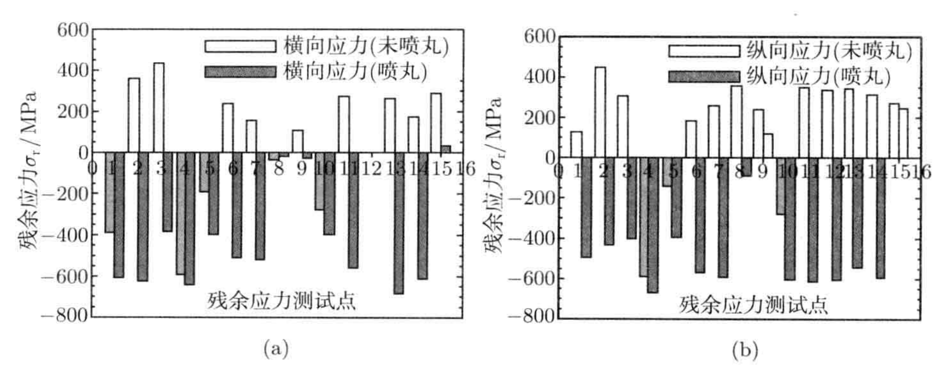


图 12.37　40in 叶片表面的残余应力

(a) 横向；(b) 纵向

腐蚀严重 (909mm 叶片) 均会引起试样表面粗糙度的增加，从而导致各点测量精度的下降；此外，叶片不规则的外形使得测试点衍射区域 (光斑) 扩大以及某些测试点的表面曲率过大，叶片材料内部的织构对 X 射线衍射分析结果也会产生影响。

12.8 18Cr2Ni4WA 钢齿轮表面喷丸应力

12.8.1 喷丸工艺

喷丸工艺试验针对齿根及齿面，借助数控喷丸设备，对齿轮样件进行喷丸试验，所采用的弹丸主要是钢丝切制丸，弹丸直径为 0.60mm，型号为 G2，硬度大于 61HRC，此外采用直径为 0.2mm 的陶瓷丸进行辅助试验。在喷丸试验中，最重要的工艺参数即喷丸强度，是通过饱和喷丸弧高曲线来确定的。采用 A 型 Almem 弧高试片，改变喷丸空气压力，测得不同喷丸时间对应的弧高值，绘制出喷丸时间与弧高关系曲线。当喷丸时间增加 1 倍时弧高增幅不超过 10%，饱和点弧高值即喷丸强度。利用不同喷丸强度所需要的空气压力，组合出如表 12.5 所示的喷丸工艺，各工艺均采用超过 200%的覆盖率。

表 12.5 喷丸工艺参数

材料牌号	工艺方法或条件	喷丸工艺参数
	A	陶瓷丸 0.18Amm
18Cr2Ni4WA 钢	B	钢丸 0.50Amm
	C	钢丸 0.50Amm+ 陶瓷丸 0.18Amm

12.8.2 宏观应力和微观应力分布

残余应力测试主要针对齿根附近齿面，利用 X 射线应力测试方法，并结合电化学剥层技术，测量被试齿轮在不同喷丸工艺下的表层残余应力。残余应力分布趋势如图 12.38 所示。喷丸工艺 A 采用陶瓷弹丸，陶瓷丸硬度高于钢丸，喷丸后可获得很高的表面残余压应力，材料表面残余应力为 −1154.8MPa，0.50μm 深度的残余应力为 −117.6MPa，150μm 深度的残余应力为 −334.8MPa，由于此工艺喷丸强度较低 (0.18Amm)，残余压应力的分布深度为 170μm 左右。

喷丸工艺 B 采用钢丝切丸，材料表面残余压应力为 −882.4MPa，50μm 深度的残余应力为 −1212.9MPa，150μm 深度的残余应力为 −964.7MPa，残余压应力的分布深度为 300μm 左右。由于此工艺对应的喷丸强度较高 (0.50Amm)，喷丸强度增加则弹丸打击材料力度增大，导致材料表层的形变程度增大，从而产生更大的残余压应力以及更深的残余压应力分布。

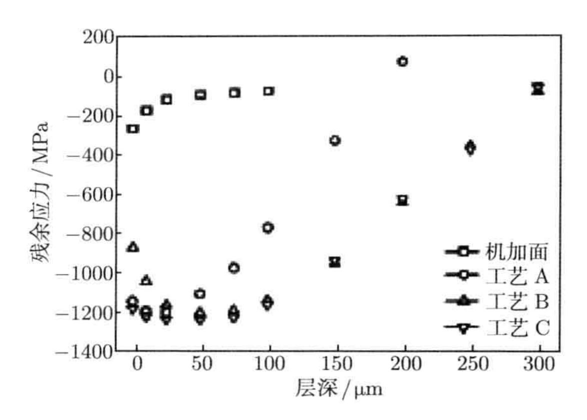


图 12.38　宏观应力沿层深分布

与工艺 B 相比，喷丸工艺 C 增加了 0.18Amm(陶瓷丸) 弱喷丸，在精整喷丸表面的同时，可以更加有效地增加表面残余压应力，材料表面残余压应力由工艺 B 的 −882.4MPa 增至 −1192.6MPa。这说明采用 “钢丸强力喷丸 + 陶瓷丸减弱喷丸” 的复合喷丸方式，可以获得更为显著的表面强化效果。

借助 X 射线衍射方法并结合电化学剥层技术，测量不同喷丸工艺的表层衍射半高宽，其分布趋势如图 12.39 所示。原始精加工表面存在一定宽化的衍射半高宽，沿材料层深的分布很浅，主要是由磨削加工过程导致表面塑性变形所致。考虑到机加工引入衍射半高宽的宽化程度并不十分明显，而且沿材料层深的分布很浅，所以对材料的表面性能不会产生明显影响。

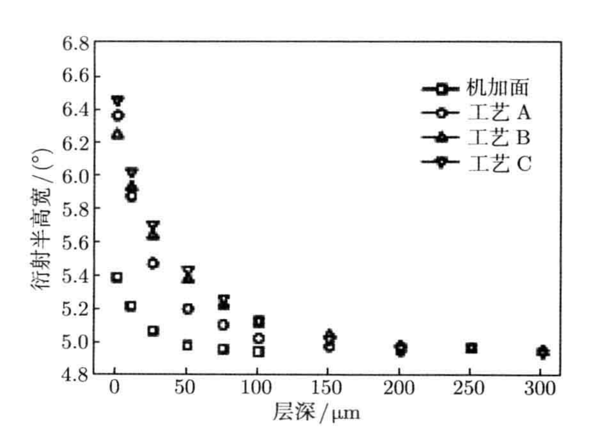


图 12.39　衍射半高宽沿层深分布

采用喷丸工艺 A 可以获得很宽的衍射半高宽，材料表面衍射半高宽为 6.362°，50μm 处的衍射半高宽为 5.210°，150μm 处的衍射半高宽为 4.975°，材料衍射半高宽

明显宽化深度在 75μm 左右。采用喷丸工艺 B，材料表面衍射半高宽为 6.245°，50μm 处衍射半高宽为 5.379°，150μm 处衍射半高宽 5.043°，材料衍射半高宽明显宽化深度在 150μm 左右。由于此工艺下的喷丸强度较高 (0.50Amm)，导致材料表层形变程度增大，从而产生更加明显的形变组织结构，即晶块细化和显微畸变增大，表现为衍射宽化的现象。喷丸工艺 C 在精整喷丸表面和增加残余压应力的同时，材料喷丸表面衍射半高宽由工艺 B 的 6.245° 增至 6.457°。这说明采用“钢丸强力喷丸 + 陶瓷丸减弱喷丸”复合喷丸方式，进一步提高喷丸表面的衍射半高宽，即喷丸形变组织结构更为显著。

12.8.3 喷丸层残余奥氏体含量及其分布

残余奥氏体测定主要针对齿根附近齿面，利用 X 射线定量物相分析，结合电化学剥层，测量不同喷丸工艺的表层残余奥氏体含量。残余奥氏体分布趋势如图 12.40 所示。数据表明，原始精加工表面附近的残余奥氏体含量略低于内部基体，该现象沿材料层深的分布很浅，主要是由磨削加工导致奥氏体向马氏体转变所致。由于机加工导致的相变非常有限，而且沿材料层深的分布很浅，所以对材料的表面性能不会产生明显影响。喷丸工艺 A 采用陶瓷弹丸，由于其硬度高于钢丸，喷丸处理导致材料表面奥氏体充分向马氏体转变，表面残余奥氏体体积分数为 0.4%，在 50μm 处残余奥氏体体积分数为 10.8%，150μm 处残余奥氏体体积分数为 15.1%，由于此工艺对应的喷丸强度较低 (0.18Amm)，明显相变深度在 75μm 左右。喷丸工艺 B 采用钢丸，喷丸强度较高，材料的表面残余奥氏体体积分数为 0.8%，50μm 处的残余奥氏体体积分数为 7.6%，150μm 处残余奥氏体体积分数为 13.6%，材料明显相变深度在 150μm 左右。由于此工艺对应的喷丸强度较高 (0.50Amm)，喷丸强度增加，即弹丸打击材料的力度增大，导致材料表层形变程度增大，从而奥氏体向

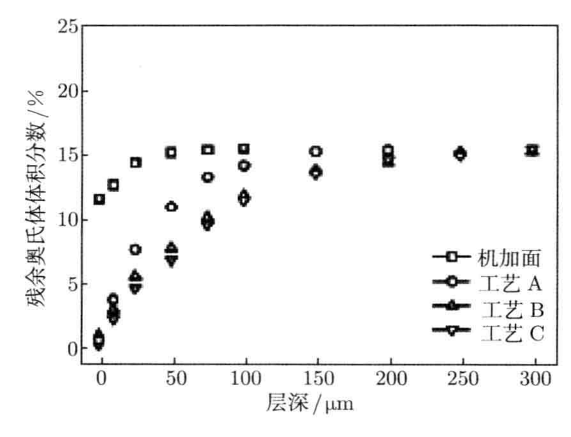


图 12.40 残余奥氏体沿层深分布

马氏体转变更加充分，因此发生相变的深度更大。喷丸工艺 C 在精整喷丸表面以及增加表面残余压应力的同时，表面残余奥氏体体积分数由工艺 B 的 0.8%降至 0.1%。这说明采用“钢丸强力喷丸 + 陶瓷丸减弱喷丸”的复合喷丸方式，材料表面残余奥氏体体积分数几乎降为 0，具有更加明显的喷丸相变强化效果。

12.8.4 结论

(1) 采用陶瓷弹丸，材料表面残余压应力 −1154.7MPa，残余压应力深度较浅；采用钢丸，材料表面残余压应力为 −882.4MPa，残余压应力深度较深；采用“钢丸强力喷丸 + 陶瓷丸减弱喷丸”复合喷丸方式，材料表面残余压应力为 −1192.6MPa，残余压应力深度更深，可获得更优化的残余压应力场。

(2) 采用陶瓷弹丸，材料表面衍射半高宽为 6.362°，X 射线衍射宽化深度较浅；采用钢丸，材料的衍射半高宽为 6.245°，衍射宽化的深度较深；采用“钢丸强力喷丸 + 陶瓷丸减弱喷丸”，则材料表面 X 射线衍射半高宽进一步增大，从而获得更加细化的喷丸形变组织结构。

(3) 采用陶瓷弹丸，材料的表面残余奥氏体体积分数为 0.4%，喷丸马氏体相变深度较浅；采用钢丸，材料的表面残余奥氏体体积分数为 0.8%，喷丸马氏体相变深度较深；采用“钢丸强力喷丸 + 陶瓷丸减弱喷丸”复合喷丸方式，材料表面残余奥氏体体积分数几乎降为 0。

(4) 三者有着良好的对应关系。

12.9 表面喷丸宏观应力分析小结

本章除介绍喷丸宏观残余应力的模型数值模拟的有限元法及实例外，主要讨论了喷丸材料和部件的宏观残余应力测定的若干例子。从理论模拟结果和许多喷丸实例测定结果可总结出残余应力大小和分布与喷丸工艺、材料等方面的关系及规律。现以对比方式列入表 12.6。

表 12.6 喷丸工艺、参数对宏观残余应力深度分布的影响

喷丸工艺条件		喷丸残余应力深度分布的四大参数			
		表面残余压应力	最大残余压应力值	最大应力对应深度	压应力总体深度
喷丸强度	越大	较大	越小	越深	越深
	越小	较小	较大	越浅	越浅
覆盖率	越高	越大	越大	无明显影响	无明显影响
	越低	越小	越小	无明显影响	无明显影响
丸大小	越大	越大	越小	无明显影响	无明显影响
	越小	越小	越大	无明显影响	无明显影响

续表

喷丸工艺条件		喷丸残余应力深度分布的四大参数			
		表面残余压应力	最大残余压应力值	最大应力对应深度	压应力总体深度
丸材质	铸钢	较大	较大	较深	无明显影响
	铸铁	较小	较小	较浅	无明显影响
	陶瓷	最小	最小	与铸铁差不多	无明显影响
丸速度	越快	无明显影响	越大	无明显影响	无明显影响
	越慢	无明显影响	越小	无明显影响	无明显影响
预应力喷丸	力大	较大	较大	较深	较深
	力小	较小	较小	较浅	较浅
温度喷丸	高温	较大	大	深	无明显影响
	低温	较小	小	浅	无明显影响
被喷材质	钢	较小	较大	较深	较深
	钛	大	较小	较浅	较浅
	铝	最小	最小	最深	最深

参考文献

卞凯. 2010. SiC_w/Al 复合材料的喷丸强化和数值模拟. 上海交通大学硕士学位论文.

陈艳华, 须庆, 姜传海, 等. 2010. 单晶材料 X 射线应力测定原理与方法. 理化检验 —— 物理分册.

陈艳华, 须庆, 姜传海, 等. 2010. 镍合金单晶表喷丸层残余应力的 X 射线衍射分析. 机械工程材料 (待发表).

邓凡平. 2007. ANSYS 10.0 有限元分析自学手册. 北京: 人民邮电出版社.

方博武. 1991. 受控喷丸与残余应力理论. 济南: 山东科学技术出版社.

冯宝香, 毛小南, 杨冠军, 等. 2009. TC4—DT 钛合金喷丸残余应力场及其热松弛行为. 金属热处理, 4: 20–23.

冯宝香, 杨冠军, 毛小南, 等. 2008. 钛及钛合金喷丸强化研究进展. 钛工业进展, 25(3): 1–5.

高玉魁. 2004. TC18 超强度钛合金品残余应力场的研究. 稀有金属材料与工程, 33(7): 1209–1212.

黄韬, 张铁虎. 2010. 喷丸残余应力及工艺参数优化. 科学技术与工程, 10(12): 5145–5160.

刘道新, 何家文. 2001. 喷丸强化因素对 Ti 合金微动疲劳抗力的作用. 金属学报, 37(2): 156–160.

栾卫志. 2009. TiB_2/Al 复合材料的喷丸强化及其表征研究. 上海交通大学硕士学位论文.

王强. 2006. 高强度钢试样喷丸残余应力实验研究及数值模拟. 燕山大学硕士论文.

王永芳, 冉广, 周敬恩, 等. 2005. 喷丸对汽轮机叶片残余内应力影响的研究. 汽轮机技术, 47(5): 397–399.

须庆. 2011. 各向异性材料喷丸残余应力的数值模拟. 上海交通大学硕士学位论文.

张广良. 2010. 各向同性材料喷丸残余应力的数值模拟. 上海交通大学硕士学位论文.

张洪信. 2006. 有限元基础理论与 ANSYS 应用. 北京: 机械工业出版社.

朱美琳, 姜传海, 王根全, 等. 2012. 18Cr2Ni4WA 钢齿轮表面喷丸强化实验研究. 转用发动机, 1: 89–92.

Baragetti S. 2001. Three-dimension finite element procedures for shot-peening residual stress field prediction. International Journal of Computer Applications in Technology, 14: 51–63.

Klemenz M, Zimmermann M, Schulze V, et al. 2006. Numerical prediction of the residual stress state after shot-peening. High Performance Computing in Science and Engineering: Transactions of the High Performance Computing Center, Stuttgart (Hlrs): 437–448.

第 13 章　表面喷丸材料的微结构

第 12 章比较集中地介绍了喷丸宏观残余应力测定和应力松弛问题，基本没有涉及喷丸引起材料晶粒细化、微观应变 (应力) 和位错以及在继后处理中的回复问题。本章分五节以具体实例作介绍。为了简化标题，把材料有关引起衍射线条宽化的晶粒细化、微观应变和位错通称为微结构。

13.1　TiB_2/Al 复合材料喷丸的残余应力和微结构

13.1.1　衍射线形宽化效应

TiB_2/Al 是以 Al 为基混有 TiB_2 的复合材料。喷丸前材料热处理制度：固溶处理，530℃ 110min 水淬，170℃退火 6h，晶粒尺度大于 30μm，杨氏模量和 $\sigma_{0.2}$ 分别为 80GPa 和 300MPa；喷丸条件：0.3MPa 喷压，1min，陶瓷丸平均直径为 0.25mm，喷管与样品间的距离为 100mm，喷丸强度为 0.24mmA，喷丸温度分室温、100℃和 200℃。

用迭接电解剥层法测量残余应力深度分布。残余应力测定用 $\sin^2\psi$ 法，CrK_α 辐射 Al(311) 晶面；在每一层上用日本 Rigaku 公司 Dmax/rC 衍射仪作全谱扫描，阶宽为 0.01°，40kV，100mmA，标准样品为铝粉。图 13.1 给出在不同深度获得的衍射花样，图 13.2 给出用 Pearson Ⅶ型函数拟合 (220) 线形的结果。从图 13.1 和图 13.2 可明显看出，线宽度随深度增加明显变小，也就是说，越接近表面衍射线形宽度越大。

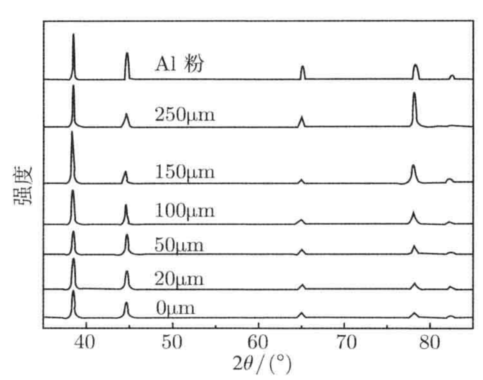


图 13.1　退火 Al 粉和喷丸试样在深度处的 XRD 花样

初始喷丸温度为 200℃

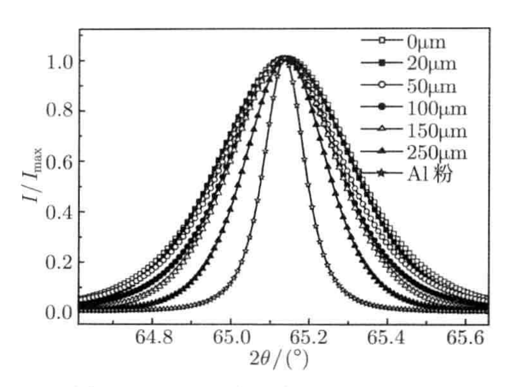


图 13.2　用 Pearson Ⅶ型函数拟合 (220) 线形的结果

初始喷丸温度为 200℃，$K\alpha 1$ 的线宽度随深度变小

三种不同喷丸后 (220) 衍射线宽度随深度的分布如图 13.3 所示。由图可以清楚看到，无论是在试样任何深度位置，初始喷丸温度越低宽化效应越小，初始喷丸温度越高宽化效应越严重。

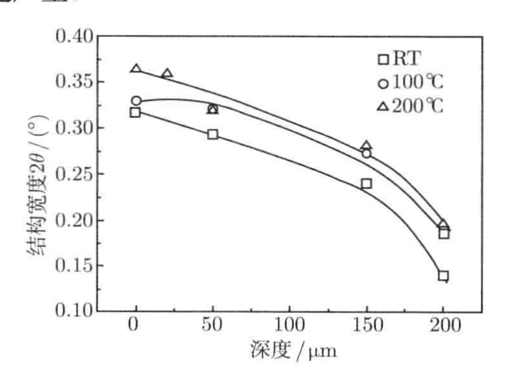


图 13.3　三种不同工艺喷丸后 (220) 衍射线宽度随深度的分布

13.1.2　喷丸宏观应力与晶粒细化及位错密度的关系

为了进行寻求喷丸宏观应力与晶粒细化及位错密度的关系，宏观残余应力测定用 $\sin^2\psi$ 法，CrK_α 辐射 (311) 晶面，其测定结果如图 13.4 所示。由图可见，宏观应力随深度的分布与第 12 章的情况完全相似，在试样的近表面层内存在压应力的极大值，三种喷丸的试样压应力极大值处离表面的距离几乎相同；无论是在试样任何深度位置，初始喷丸温度越低残余压应力越小，初始喷丸温度越高残余压应力越大。

采用改进的 Warren-Averbach 方法测定晶块尺度和位错密度，其基本方程是

$$\ln A(L) = \ln A^{S}(L) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{R_e}{L}\right)(K^2\bar{C}) + o(K^4\bar{C}^2) \tag{13.1}$$

式中，$\ln A(L)$ 为 Fourier 系数的实部，能通过 Stokes 解卷积获得；$\ln A^S(L)$ 是尺度 Fourier 系数；$B=\pi b^2/2$，R_e 位错的有效外切除半径；o 立足于较高次项 $K^2\bar{C}^2$；L 用 $L=na_3$ 定义，$a_3=\lambda/2(\sin\theta_2-\sin\theta_1)$，$n$ 是以 0 开始的整数，$\theta_2-\theta_1$ 是衍射线形测量的范围；$K=2\sin\theta/\lambda$，平均比对因子 $\bar{C}$ 能从文献来计算；对应于 Fourier 系数的晶块尺度参数用 L_0 来表示，它能用由 Wang(王煜明) 提出的式 (13.2) 的最小二乘方法，从尺度 Fourier 系数 $S^S(L)\sim L$ 作图导出。

$$A^S(L)=a-\frac{L}{L_0} \tag{13.2}$$

式中，a 是定量表示的胡克效应，方程右边第二项用 $X(L)$ 来表示，平均位错密度 ρ 用式 (13.3) 所示关系测定。

$$\frac{X(L)}{L^2}=B\rho\ln R_e-B\rho\ln(L) \tag{13.3}$$

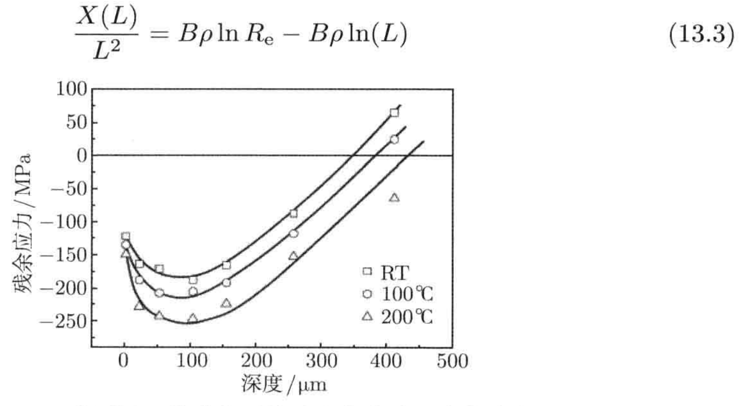


图 13.4 三种不同工艺喷丸后的残余应力随深度的分布

用拟合线形的方法，通过改进的 Warren-Averbach 方法计算得到三种不同喷丸样品的晶块尺度和位错密度，如图 13.5 和图 13.6 所示。由此可见，晶块尺度随离试样表面距离 (深度) 增加增大，而位错密度则减小；无论是在试样任何深度位置，初始喷丸温度越低，晶块尺度越大，位错密度也越低，初始喷丸温度越高，晶块尺度越小，位错密度也越高。

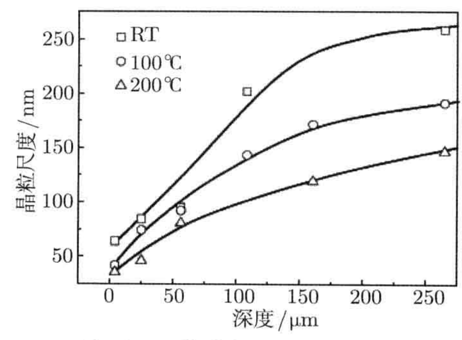


图 13.5 三种不同工艺喷丸后晶粒尺度随深度的分布

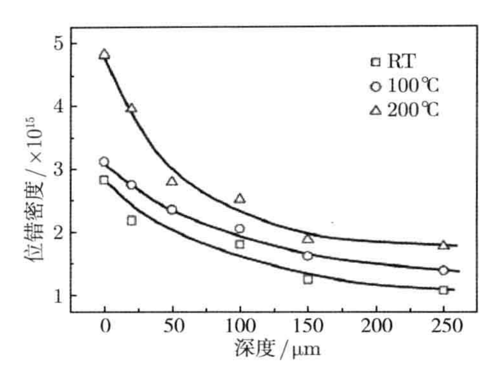


图 13.6　三种不同工艺喷丸后位错密度随深度的分布

图 13.5 和图 13.6 与图 13.4 相比，晶块尺度和位错密度随深度的分布与宏观应力随深度的分布没有对应关系，表现为晶块尺度和位错密度随深度的变化没有出现极大 (极小) 值，但较大的残余应力区存在较小的晶块尺度，较高的位错密度；较小的残余应力区存在较大的晶块尺度和较低的位错密度。喷丸的初始温度为 200℃时，顶表面的位错密度为 $4.82\times10^{15}\text{m}^{-2}$，比室温和 100℃时高得多。

上述结果似乎表明，在喷丸过程中，喷丸宏观残余应力、晶粒细化和微观应力 (微观应变) 及位错产生机制是不同的，所以不可能有对应的深度分布关系。一般而言，宏观应力是由宏观尺度范围的变形或温度的不均匀性引起的，而微观应变是在晶粒尺度范围由不均匀变形引起的。晶粒细化随深度的增加而增加，位错密度随深度增加而降低。无论是宏观残余应力，还是微观结构 (晶粒细化、微观应变和位错)，对喷丸工艺是相当敏感，因此喷丸初始温度越高，宏观应力压应力越大，晶粒尺度越小，位错密度越高。

13.2　复相钢 DSS S32205 喷丸的微结构效应

13.2.1　喷丸复相钢 DSS S32205 及退火后的结构变化和线条宽化

DSS-S32205 复相钢的成分：C (0.029)，S (0.006)，66 Si(0.42)，Mn (1.27)，Cr (22.10)，Ni (5.17)，Mo (3.10)，N (0.18)，P 67 (0.021)，余量 Fe (68 wt%)。所有试样源从铸锭切成直径 20mm，厚 2mm，喷丸喷嘴直径 15mm，喷嘴到试样的距离为 100mm，所有样品的喷丸覆盖率都为 100%，双重喷丸用较低的喷丸强度和直径较小喷丸，第一和第二次喷丸介质分别为 0.6mm 铸钢球 (硬度 610HV) 和直径为 0.3mm 的陶瓷球 (硬度 700HV)，喷丸时间分别为 0.5min 和 0.3min，喷丸强度分别为 0.35mmA 和 0.10mmA，喷后分别在 600℃、650℃和 700℃等温处理。全花样扫描用日本 Rigaku Ultima Ⅳ衍射仪，CuK_α 辐射。

复相钢不同温度退火 64minXRD 花样如图 13.7 所示。由此可见，喷丸后和 600℃、650℃退火 64min 材料呈现 α 和 γ 两相，但 700℃退火 64min 有少量 σ 相析出。α、γ 和 σ 分别为 BCC、FCC 和四方结构。α 和 γ 两相的衍射线形随温度升高而明显变窄，α 相的衍射线强度降低，而 γ 相的变强。650℃退火 2min 后 XRD 花样随深度的变化如图 13.8 所示。由此可见，随着离表面的增加，峰宽化现象明显减小。

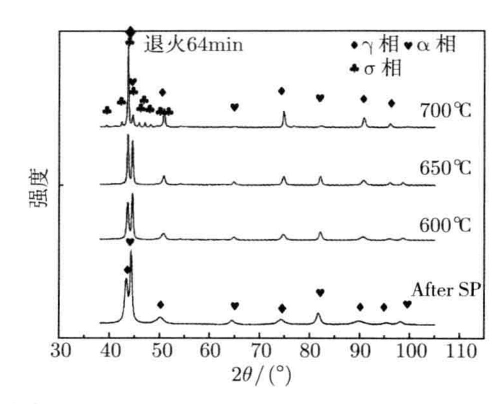


图 13.7 喷丸 DSS S32205 复相钢不同温度退火 64min XRD 花样

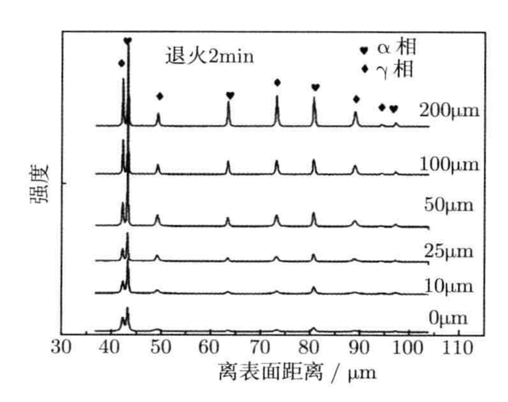


图 13.8 DSS S32205 复相钢 650℃退火 2min 后 XRD 花样随深度的变化

13.2.2 喷丸复相钢 DSS 及退火后的残余应力、微观应变和位错

残余应力测量用 $\sin^2\psi$ 法，加拿大 Proto-LXRD 应力测定仪，γ 相 (311)，MnK_α，$2\theta \approx 152.8°$；α 相 (211)，CrK_α，$2\theta \approx 156.4°$。微观应变 ε、晶粒大小 D 和位错密度 ρ_t 的计算公式如下

$$\varepsilon = \frac{\beta_G^f}{4\tan\theta}, \quad D = \frac{\lambda}{\beta_G^f \cos\theta}, \quad \rho_t = \frac{2\sqrt{3}}{b}\frac{\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2}}{L} \tag{13.4}$$

从 γ 相 (1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0) 和 α 相的 (1 1 0)、(2 0 0)、(2 1 1) 获得的晶块尺度和微观应变分布如图 13.9(a) 和图 13.9(b) 所示，位错密度随深度的变化如图 13.10 所示。可见，无论是 γ 相还是 α 相，晶块尺度随距表面距离的增大而增大，也就是越接近表面晶粒细化越严重；同样，越接近表面微观应变越大，位错密度也越大，这三者 (晶块尺度、微观应变和位错密度) 有着良好的对应关系。

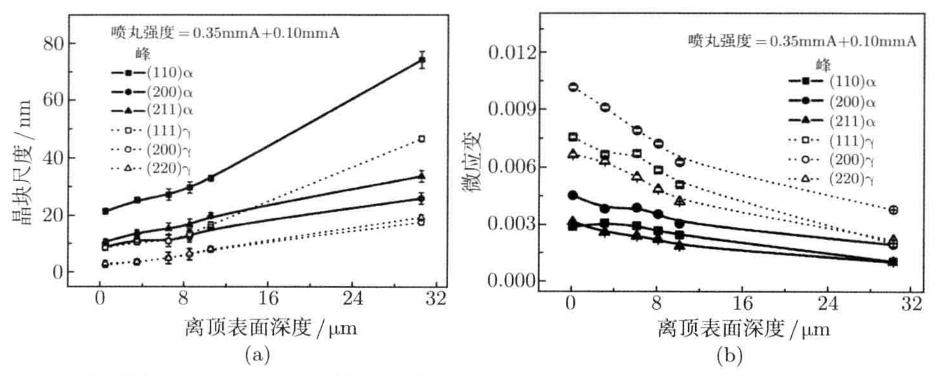


图 13.9　分别从 α 和 γ 相不同衍射线计算得到喷丸后晶块尺度分布 (a) 和微观应变分布 (b)

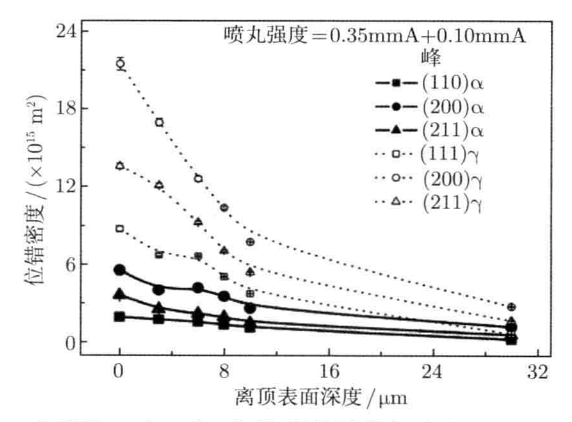


图 13.10　分别从 α 和 γ 相不同衍射线计算得到喷丸后位错密度分布

在顶表面处的位错密度达最大值，很明显，α 相中的位错密度值和位错降低率都比 γ 相低，这是由于 α 相有较大变形的均匀性。位错密度 γ 相比 α 相高，这是由于 DSS 钢中附加有氮的影响，增加了 γ 相的硬化能力。

13.2.3　喷丸复相钢 DSS 退火后的残余应力松弛和微结构回复

喷丸 DSS S32205 钢 650℃退火 2min 和 16min 后残余应力和微观应变的深度分布分别如图 13.11(a) 和图 13.11(b) 所示。从图 13.11(a) 发现，在整个形变层中宏观残余应力被松弛，热处理时间越长，应力弛豫更明显；最大残余压应力随退火

时间的延长而降低，最大残余压应力的深度随时间延长而增加。

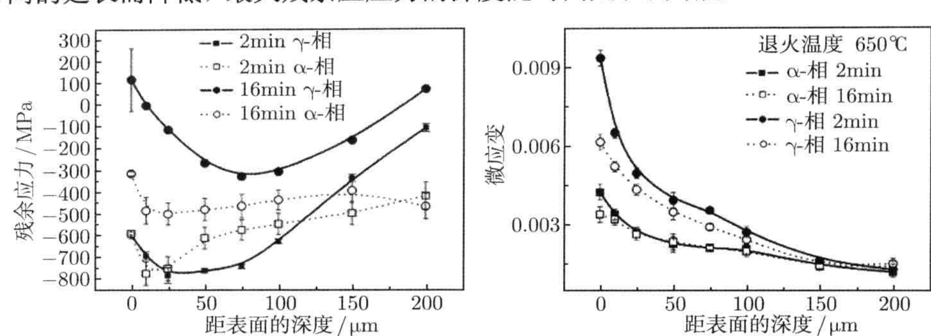


图 13.11 喷丸 DSS S32205 钢 650℃退火 2min 和 16min 后残余应力 (a) 和微观应变的深度分布 (b)

这些结果归结于提高温度下形变层回复过程和动力学再结晶化。在同样的温度条件下的结论是 γ 相下降率比 α 相高，这是因为 γ 相中的高位错密度引起的较高的储存能在退火过程是主导因子，在 γ 相和 α 相的弛豫过程是不同的。

从图 13.11 可知，无论是 α 相还是 γ 相，宏观残余应力的深度分布与微观应变深度分布没有对应关系。

为了研究在等温退火时残余应力弛豫与退火参数 (时间和温度) 间的关系，喷丸试样在不同温度 (600℃、650℃、700℃) 下的残余应力弛豫行为如图 13.12 所示，退火时间分别为 1min、2min、4min、8min、16min、32min、64min 和 128min。由图可以看出，γ 相和 α 相中的应力弛豫都与时间和温度有关。微观应变在等温下的回复情况如图 13.13 所示。由此图同样能看到，微观应变的回复也与温度和时间有关，退火温度越高，时间越长，微观应变的回复越多，剩余微观应变越小，特别是退火刚开始时，回复的速率相当快。

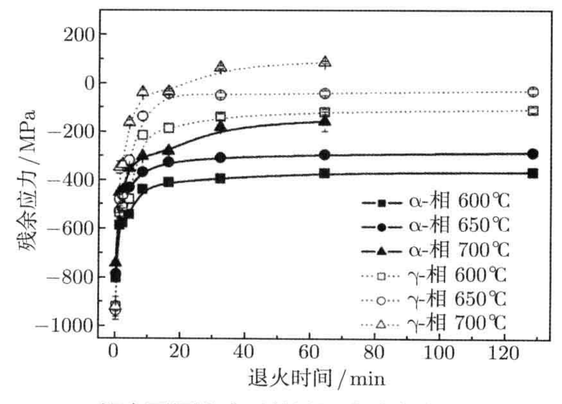


图 13.12 DSS 钢在不同温度下等温退火喷丸残余应力的弛豫行为

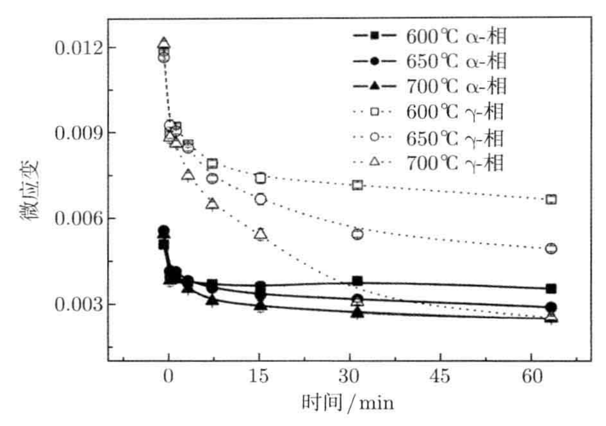


图 13.13　在不同温度下等退火时喷丸试样微观应变随时间的变化

13.3　TC4 和 (TiB+TiC)/TC4 材料的喷丸的晶粒细化和位错

TC4 钛合金为 Ti6Al4V，称为基体，(TiB+TiC)/Ti6Al4V 中 TiB:TiC 按 1:1 体积比混合，称为混合物。

13.3.1　Ti6Al4V 衍射线条的宽化效应

喷丸前后顶表面的 XRD 花样如图 13.14 所示。由图可以看出，喷丸后明显宽化。为了研究喷丸程度对晶块尺度的影响，Ti6Al4V 和 5%(TiB+TiC)/Ti6Al4V 离表面不同深度的一系列 XRD 花样已获得。其 (101) 衍射峰的深度分布如图 13.15 所

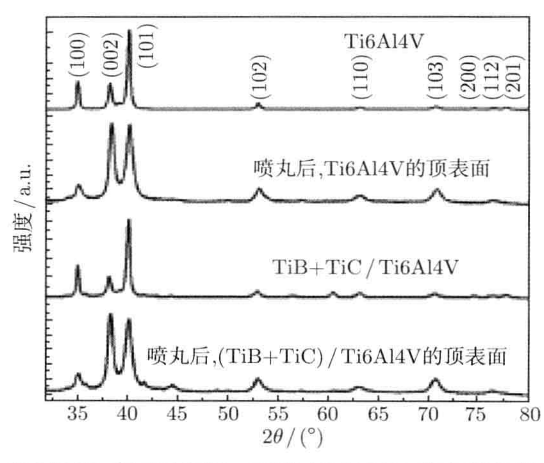


图 13.14　Ti6Al4V 和 5%(TiB+TiC)/Ti6Al4V 喷丸前后的 XRD 花样

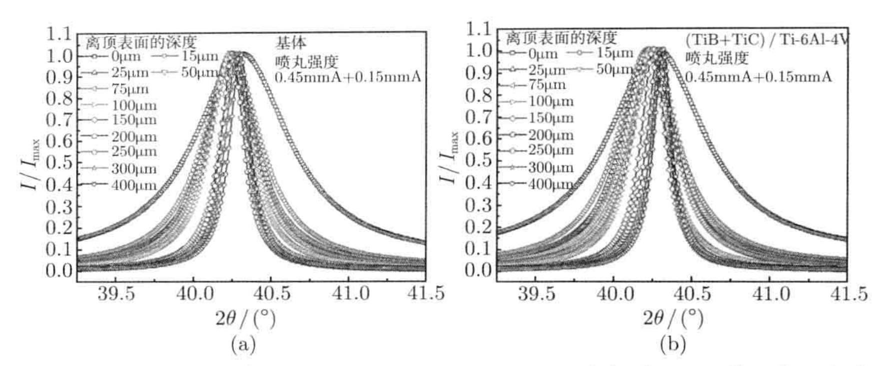


图 13.15 Ti6Al4V(a) 和 5%(TiB+TiC)/Ti6Al4V(b) 喷丸后 (101) 线形的深度分布

示，强度已作了归一化处理。很明显，随深度的增加宽度变窄，在顶表面每个峰的宽度都最大，峰位也有所漂移。结构宽度可用下式求得，即

$$(\beta_{\rm G}^{\rm h})^2 = (\beta_{\rm G}^{\rm f})^2 + (\beta_{\rm G}^{\rm g})^2, \quad \beta_{\rm C}^{\rm h} = \beta_{\rm C}^{\rm f} + \beta_{\rm C}^{\rm g} \tag{13.5}$$

式中，下标 G、C 分布表示高斯线形和柯西线形；上标 h、f 和 g 分别表示实验线形宽度、结构宽度和仪器宽度。利用 Voigt 方法求得的结构宽度的深度分布如图 13.16 所示，其中 (a)、(b)、(c) 分别对应于 (100)、(002)、(101)，其结构宽度的变化

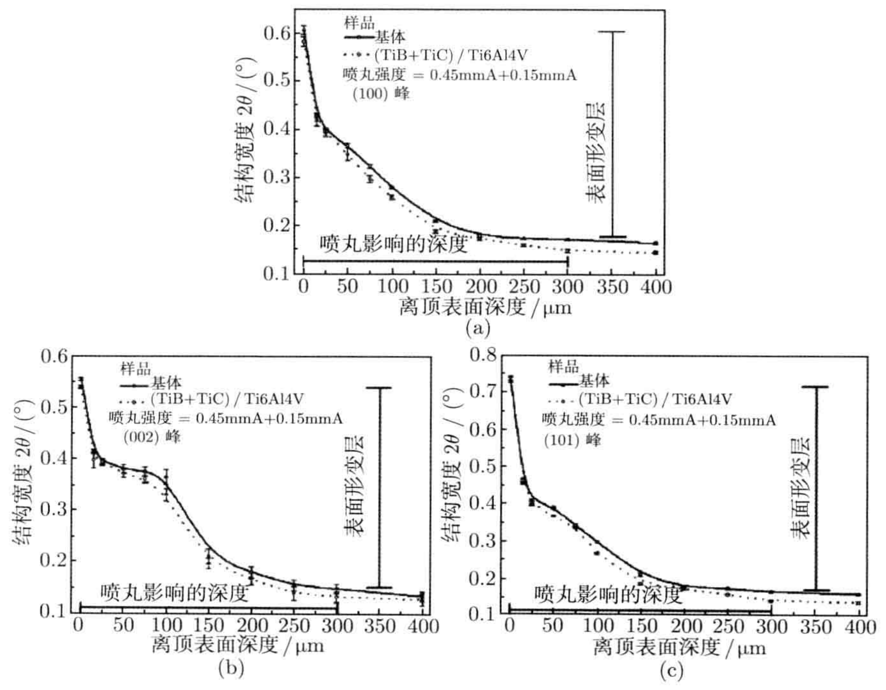


图 13.16 从不同衍射线形结构宽度随深度的分布

(a) (100) 面；(b) (002) 面；(c) (101) 面

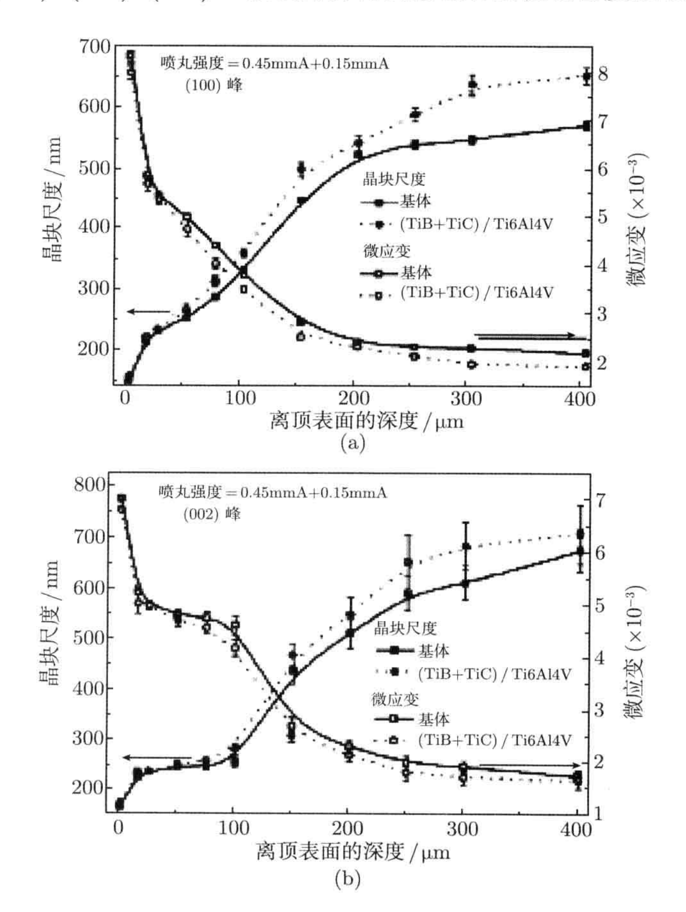
趋势是类似的。随着深度的增加，结构宽度明显降低，当深度达约 300μm 时，趋于最后到稳定值。

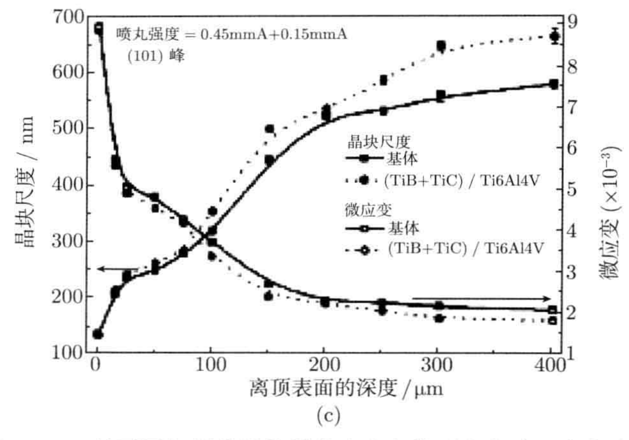
13.3.2　Ti6Al4V 晶块尺度和位错效应

能用三个不同的衍射峰和式 (13.4) 计算晶块尺度、微观应变和位错密度。晶块尺度和微观应变的计算结果如图 13.17 所示。虽然晶块尺值度是从三个不同衍射峰获得，但其变化趋势非常相似，其值在同样水平。喷丸后，在顶表面晶块尺度最小，在相同的喷丸条件下，在相同的深度处，基体材料的晶块尺度比混合物的晶块尺度小。

图 13.17 还给出微观应变也有与晶块尺度类似的情况，顶表面微观应变达最大值。

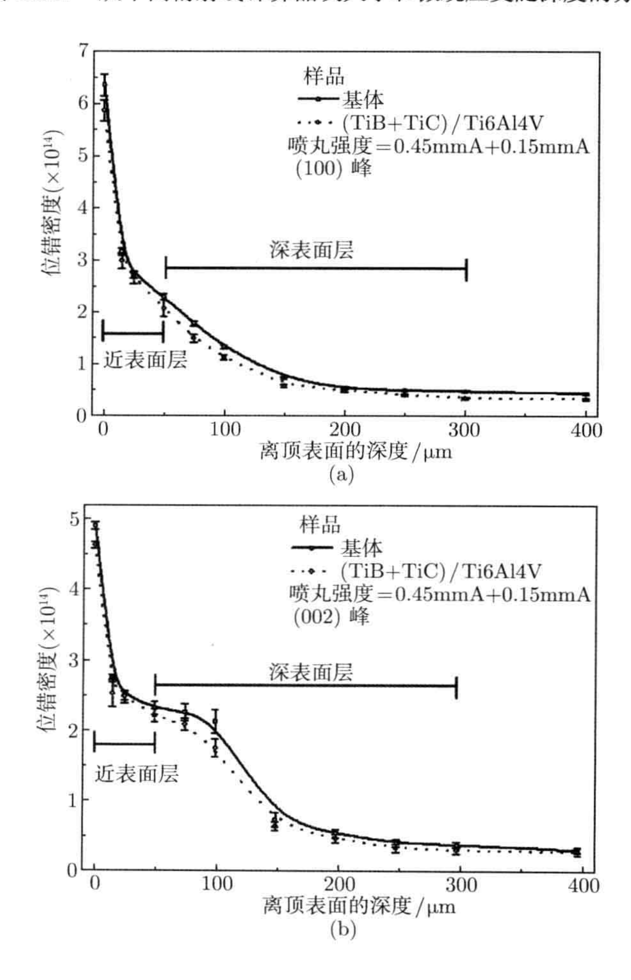
图 13.18 给出位错密度的计算结果，所有样品的位错密度变化趋势是类似的。在顶表面，从 (100)、(002)、(101) 三条线计算得到的基体的位错密度达 $6.4\times10^{14}\text{m}^{-2}$、

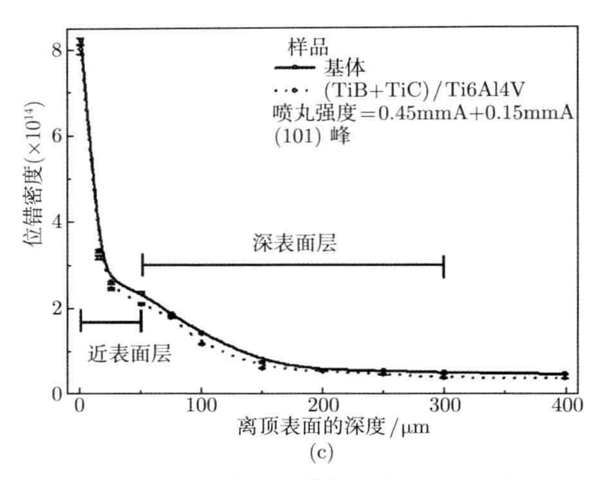




(c)

图 13.17 从不同衍射线计算晶块大小和微观应变随深度的分布





(c)

图 13.18　从不同衍射线计算的位错密度随深度的变化

$5.0\times10^{14}\text{m}^{-2}$、$8.2\times10^{14}\text{m}^{-2}$，喷丸前 Ti 基体的平均位错密度为 $10^{10}\sim10^{11}\text{m}^{-2}$、喷丸后达 $10^{13}\sim10^{14}\text{m}^{-2}$。

不同喷丸强度对残余应力分布的影响如图 13.19(a) 所示。由图发现，这显示喷丸后的表面层存在高的残余压应力，其值增加到最大值，然后降低，当喷丸强度分别为 0.3+0.15 和 0.45+0.15 时，最大值位于 50μm 和 75μm 处，表面形变层的深度均为 300μm。

在相同喷丸强度下，不同 (TiB+TiC) 增强体积分数的宏观残余应力的深度分布如图 13.19(b) 所示。由图可以看到，两种不同增强分数的两个样品表面形变深度约为 300μm，对应最大压应力的深度位于 75μm。

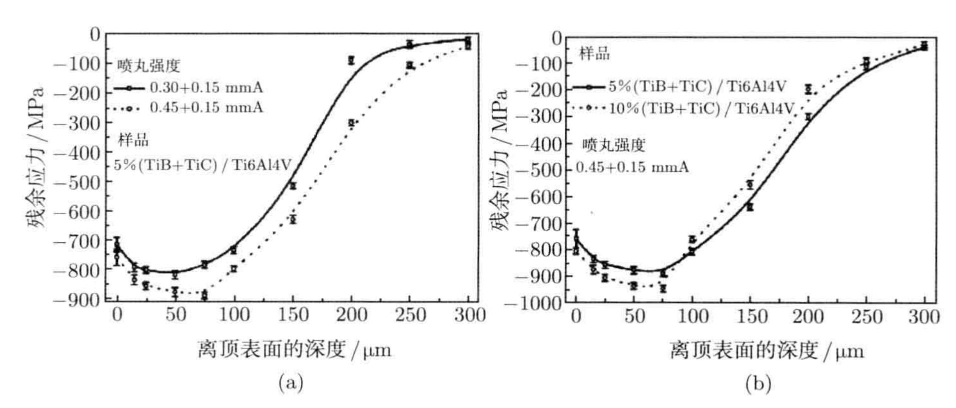


图 13.19　表面层的宏观残余应力的深度分布

(a) 不同的喷丸；(b) 不同的增强体积分数

总的可以看出，晶块尺度、微观应变及位错密度的深度分布与宏观残余应力的深度分布没有对应关系，但晶块尺度、微观应变及位错密度的深度分布三者有着较好的对应关系，并与显微硬度的深度分布有良好的对应关系。

13.4 喷丸 S30432 奥氏体微结构的稳定性

由喷丸引起的微结构 (晶块大小、微应变和位错) 在等温退火过程中回复和弛豫行为，詹科等借助喷丸 S30432 奥氏体钢进行了很好的研究，下面作简要介绍。

S30432 钢是一种奥式体钢，其成分：Fe-0.07C-10.5Ni-19.0Cr-0.8Nb-2.5Cu-0.3Si-0.5Mn-0.045P-0.03S-0.05N(质量%)。在等温退火下研究喷丸形变层，用不同喷丸强度进行多步喷丸，第一步和第二步的喷丸介质是平均直径为 0.6mm 的钢球，第三步是平均直径为 0.3mm 的陶瓷球，喷嘴直径为 15mm，喷嘴到试样的距离为 100mm，每步的覆盖率都是 100%，喷压分别为 (0.5+0.2+0.55)MPa，时间分别为 (30+30+15)min，Almem 试样的弧高度为 (0.46+0.23+0.17)mmA。为了研究喷丸样品的再结晶行为，进行 600℃、650℃、700℃的等温退火，用 Rigaku Ultima IV 衍射仪，Cu 靶，41kV，25mA。

喷丸后和不同温度及时间退火后 S30432 奥氏体钢的 XRD 花样示于图 13.20，喷丸后未观察到马氏体相变，但线条明显宽化，随退火温度的升高，线条宽度变得越来越窄。

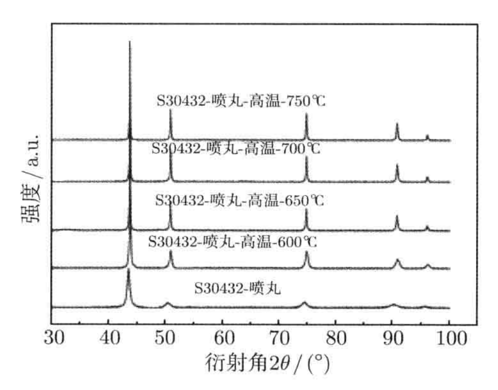


图 13.20 不同条件下 S30432 钢的 XRD 花样

用 13.3 节所述的 Voigt 方法获得晶块尺度随退火温度和时间的关系示于图 13.21，温度越高时间越长，晶块尺度越大。退火后晶块尺度的深度分布如图 13.22 所示。由图可见，温度越高晶块尺度越大；试样顶表面晶块尺度最小，大约在从表面到 100μm 范围，晶块尺度增长速率很快，在 100~520μm 范围增长速度较缓，随后趋于一个稳定值。

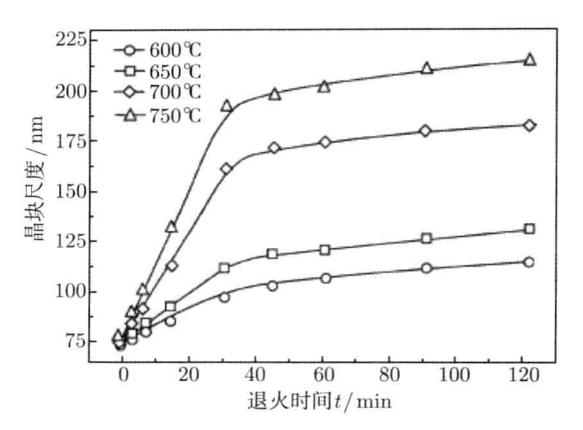


图 13.21　喷丸 S30432 钢表面晶块尺度随不同温度和时间变化

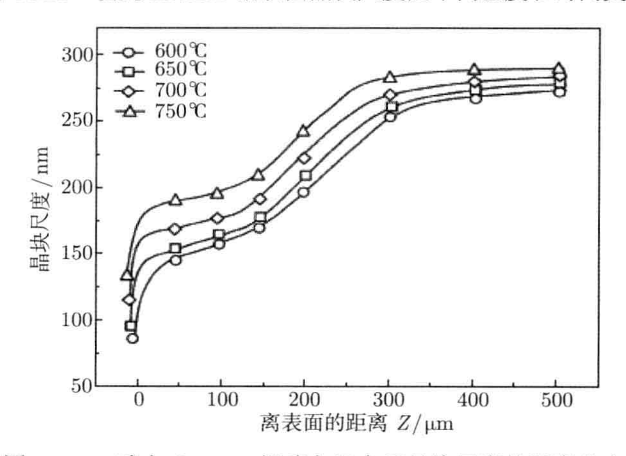


图 13.22　喷丸 S30432 钢喷丸退火后晶块尺度的深度分布

晶块长大速率 $\mathrm{d}D/\mathrm{d}t$ 能表示为

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = AD^{-1}\exp\left(-\frac{Q_{\mathrm{B}}}{RT}\right) \tag{13.6}$$

式中，T 为退火的绝对温度，R 是气体常数为 8.314J/(mol·K)，A 表征材料常数，Q_{B} 是晶块边界迁移激活能，积分式 (13.6) 得

$$D_t^2 = D_0^2 + 2At\exp\left(-\frac{Q_{\mathrm{B}}}{RT}\right) \tag{13.7}$$

式中，D_0 为初始晶块尺度，D_t 为 t 时的晶块尺度。用方程 (13.7)，通过计算机回归分析得 S30432 奥氏体钢的 $Q_{\mathrm{B}} = 259\mathrm{kJ}$。

按 Voigt 方法获得的微观应变如图 13.23 所示。由此可以看出，微观应变随退火时间的增加而减小，退火温度越高，表面的微观应变弛豫越快，这说明对于微观应变弛豫，退火温度是一个关键因子。微观应变弛豫的变化能用指数函数表示。

在退火的初期，微观应变弛豫速率增加，然后随退火时间的延长缓慢下降，弛豫率 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}t$ 能用式 (13.8) 获得。

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = -C\varepsilon^{m}\exp\left[-\frac{Q_{\mathrm{b}}}{RT}\right] \tag{13.8}$$

式中，Q_{b} 是弛豫激活能，ε 是微观应变，C 是材料的常数，m 是弛豫指数，积分式 (13.18) 得

$$\varepsilon^{-(1-m)} = \varepsilon_0^{-(1-m)} + Ct(m-1)\exp\left(-\frac{Q_{\mathrm{b}}}{RT}\right) \tag{13.9}$$

式中，ε_0 表示初始应变，根据方程 (13.9)，S30432 奥氏体钢的 Q_{b} 为 171kJ。按照再结晶激活能 Q_{a} 的值和微观应变弛豫激活能 Q_{b} 可以发现，在同样的激活能情况下，再结晶化比微观应变弛豫更难发生，这归结于再结晶过程中晶界和亚晶界的移动。

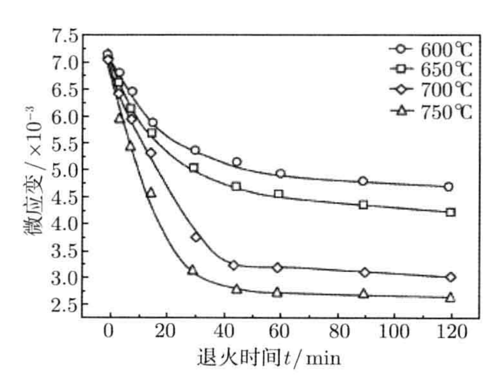


图 13.23 喷丸 S30432 钢顶表面随退火温度和时间微观应变回复

在喷丸 S30432 奥氏体钢表面的位错密度随不同退火温度和时间的变化如图 13.24 所示。由图可以看出，在 700℃和 750℃位错密度降低速率比在 600℃和 650℃

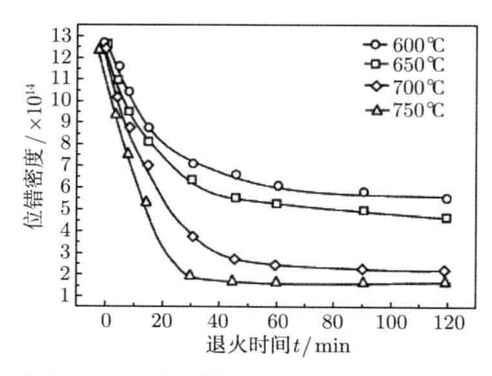


图 13.24 喷丸 S30432 钢顶表面位错密度随退火温度时间的分布

快，在 600～750℃温度范围，退火温度对位错密度的影响是明显的。

在喷丸处理过程中，大量的位错在形变的表面层发生，再结晶依赖于形变期间的储存能，位错密度越高意味着储存能越高。在退火期间，为了再结晶要释放储存能，就发生位错滑移，温度越高晶界运动越快，因此在较高温度下晶块长大速率、微观应变的弛豫和位错密度减少较大。

13.5　激光硬化 17-4PH 钢的喷丸的微结构

17-4PH 钢的成分为 0.05C、0.1Si、0.5Mn、15Cr、4Ni、3Cu、0.3(Nb + Ta)、0.03P、0.03S、0.05Al、0.05Ti、0.05N，余量是 Fe (wt%)，属 BCC 结构。热处理制度为：1035℃保温，1h，水淬；815℃，3h，真空炉冷，570℃，3h，真空炉冷却；用连续薄模式的 CO_2 激光进行激光扫描。每一个经激光硬化处理样品被均分为六个部分 (图 13.25)，中间的四部分用作喷丸样品。喷丸工艺条件如下所示。

试样	喷丸强度/mmA	质量流速率/(kg/min)	气压/bar	喷丸直径/mm
K1	未喷丸样品			
DG	0.2+0.1	1.5+1.5	2+2	1+0.1
EG	0.35+0.1	1.5+1.5	3.5+2	1+0.1
F1	0.5+0.1	1.5+1.5	5+2	1+0.1

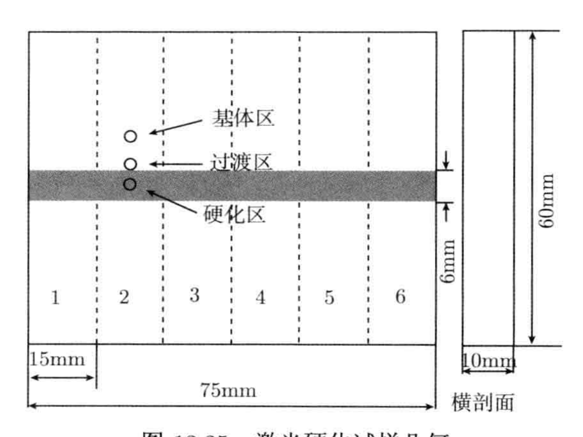


图 13.25　激光硬化试样几何

用日本 Rigaku 公司的 Dmax/rC X 射线衍射仪 (CuK 辐射，40kV，100mA) 获得的两种样品在不同喷丸强度下的 XRD 花样如图 13.26 所示。由图可见，未喷丸的试样中存在少量的 FCC 相；两种材料都随喷丸强度的增加，衍射线条宽化也增加。

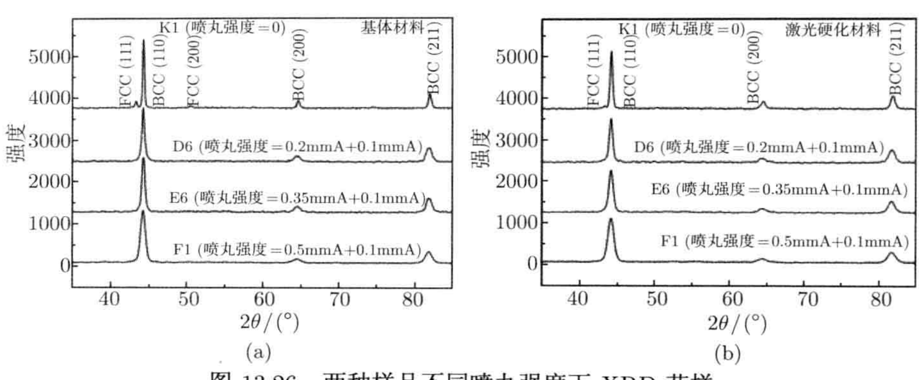


图 13.26 两种样品不同喷丸强度下 XRD 花样

(a) 基体材料; (b) 激光硬化材料

(110) 和 (200) 衍射线的积分宽度数据如图 13.27 所示，基体材料的积分宽度从 0.53° 降低到 0.32°，激光硬化材料从 0.55° 降低到 0.38°。所有喷丸强度下，

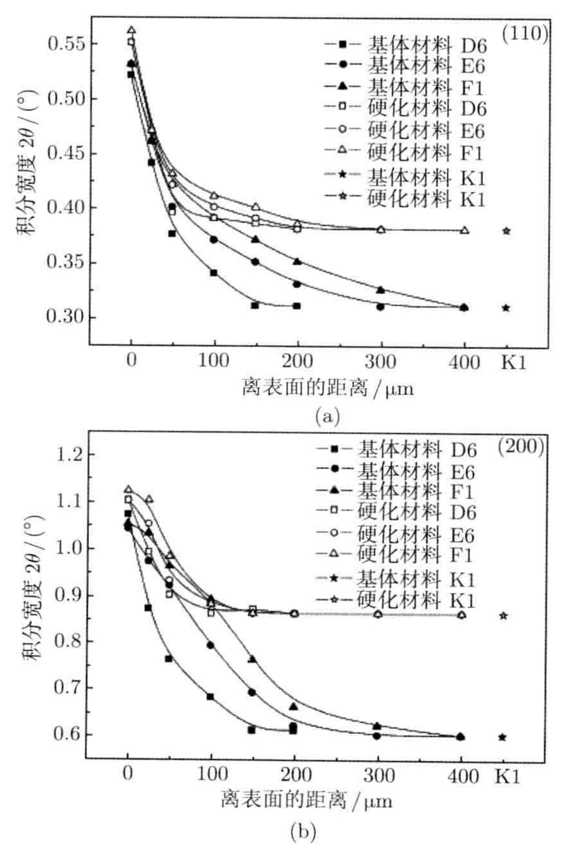


图 13.27 主要衍射面积分宽度随深度的变化

在表面区域降低率先快，然后变得缓慢。基体材料和硬化材料宽度的最终结果为 0.32° 和 0.38°。0.06 宽度的距离是由于两种材料初始微结构的不同，是因激光硬化处理所致。喷丸强度的增加能增加微结构变化层的深度。

用线形分析方法来研究喷丸对激光硬化 17-4PH 钢微结构的影响。用 Voigt 方法和 Williamson 公式计算在不同深度处的晶块大小、微观应变和位错密度，把 17-4PH 基体材料和激光硬化材料作对比研究。选择 (110)、(200) 和 (211) 作分析线。

从 (110) 线计算的晶块大小和微观应变如图 13.28 所示。从图 13.28(a) 结果能看到，对于未激光硬化或基体材料，随着喷丸强度的增加，晶块大小分布曲线向箭头方向漂移。在晶块大小变化的深度范围，激光硬化材料中的晶块尺度要比经小喷丸强度的基体材料的小，基体材料的 D6、E6 和 F1 的表面晶块尺度为

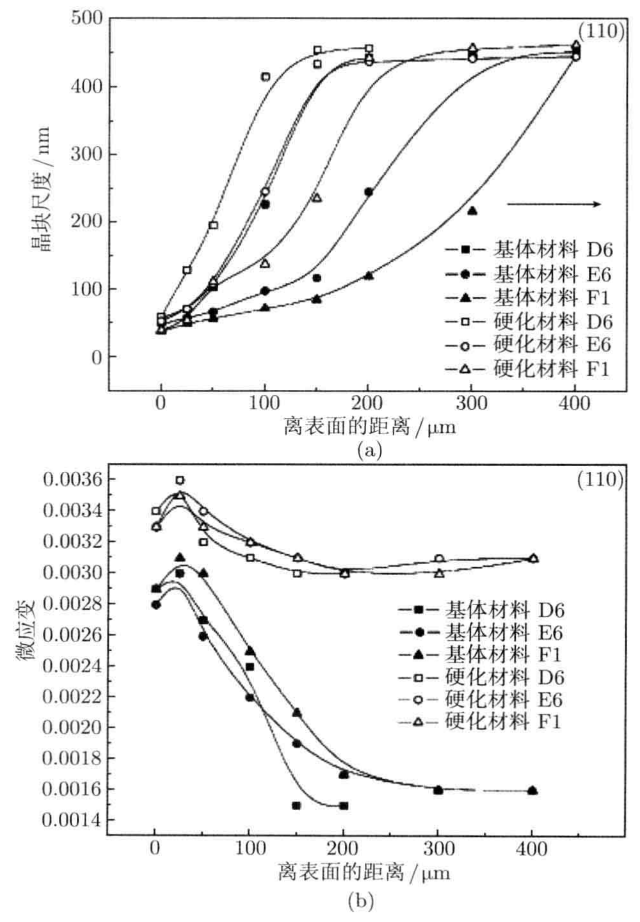


图 13.28　(110) 晶面的晶块尺度 (a) 和微观应变 (b) 随不同喷丸强度的深度分布

51nm，42nm，31nm，而激光硬化的材料的表面晶块尺度分别为 53nm、46nm、33nm。D6、E6 和 F1 的晶块尺度随深度增加趋向一个常数。

从图 13.28(b) 微观应变随深度的分布结果能看到：①激光硬化材料中的应变都大于基体材料；②微观应变随深度的变化，开始有所增加，出现极大值后开始下降，最后分别趋向不同的常数，且基体材料最低值远小于激光硬化材料；③基体材料的下降率远大于激光硬化材料；④随喷丸强度的增大，晶块尺度变小，而微观应变变大。

从 (200) 和 (211) 衍射线计算得的晶块尺度和应变的深度分别如图 13.29 和图 13.30 所示，其结果完全与从 (110) 衍射线的计算结果相似。

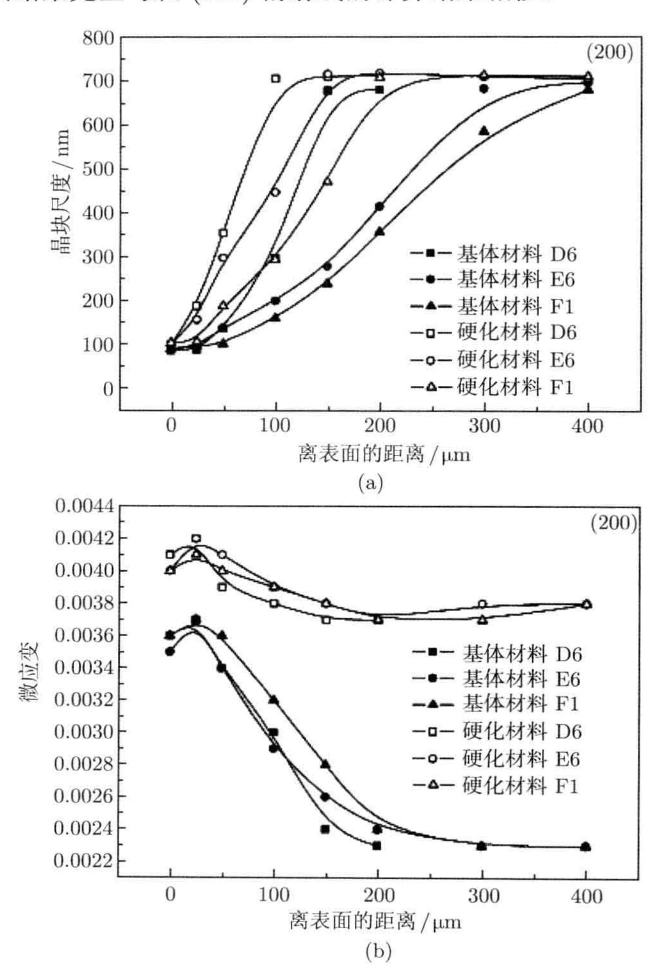


图 13.29 从 (200) 衍射线获得不同喷丸强度下晶块尺度 (a) 和微观应变 (b) 的深度分布

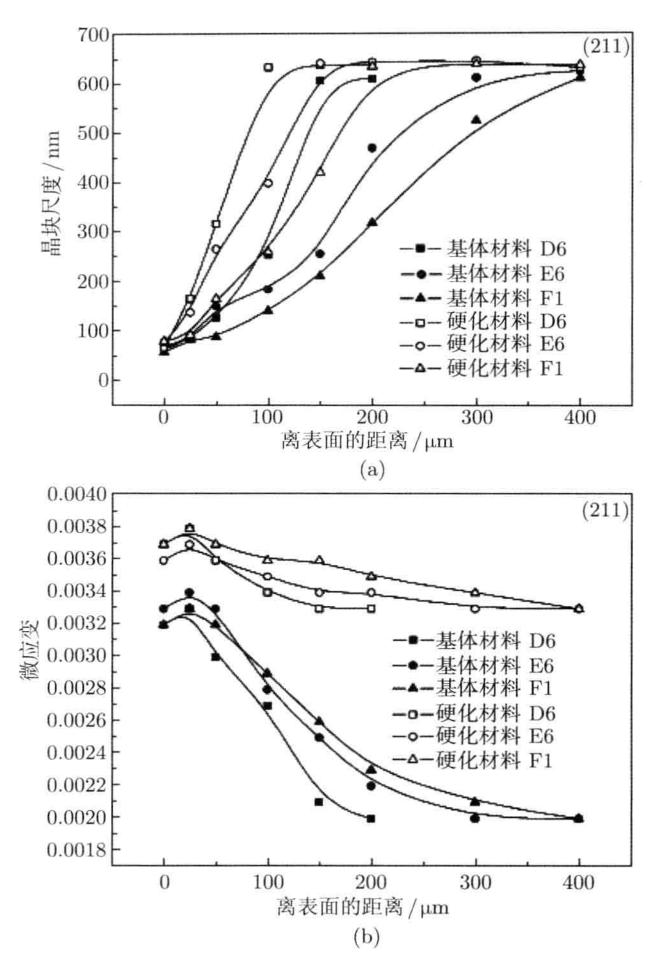


图 13.30 从 (211) 衍射线获得不同喷丸强度下晶块尺度 (a) 和微观应变 (b) 的深度分布

图 13.31(a)～ 图 13.31(c) 分别给出从 (110)、(200)、(211) 衍射线计算得到位错密度的深度分布。由此可见，位错密度从表面到内部急剧降低，这表明喷丸能改变微结构变化层中所有晶面衍射方向材料的微结构，特别是从 (110) 计算得的表面位错密度都大于从 (200) 和 (211) 的计算结果。把基体材料和激光硬化材料的初始位错密度比较，喷丸后两种材料的表面位错密度增加约一个量级。从图 13.31 可以看出，无论是基体材料还是激光硬化材料，位错密度从表面到微结构变化层内部迅速降低；如果用相同的喷丸强度，激光硬化材料的影响深度小于基体材料的影响深度，因为喷丸处理的内部位错容易向试样表面运动，这种现象的示意图如图 13.32(a) 所示。喷丸后，微结构变化层被引入表面区，微结构变化层中的位错难以运动，因为这个区域存在细的晶块尺度、高的微观应变和高密度的位错。在微结构

未变化的区域，位错运动的两种不同形式如图 13.32(b) 所示。一部分位错停止在微结构变化区和微结构变化区之间的边界，这些位错的运动引起较小粗糙滑移台阶，并造成试样表面较平坦，能引起应力集中点，防止表面裂纹形成，进而改善材料的表面性能。

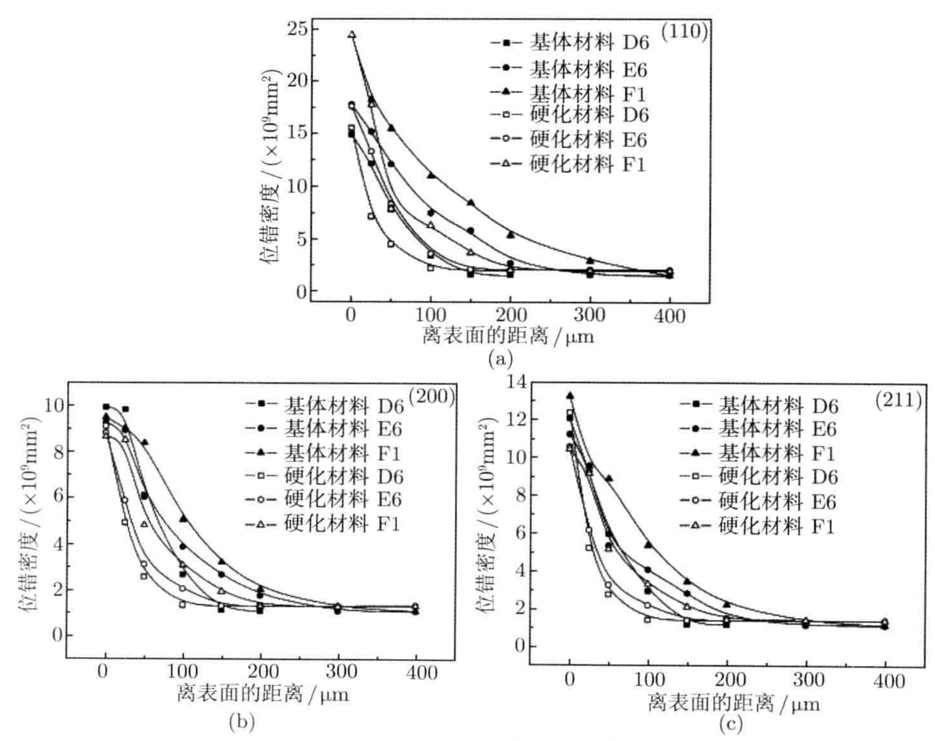


图 13.31 从 (110)(a) (200)(b) (211)(c) 获得的不同喷丸强度下位错密度的深度分布

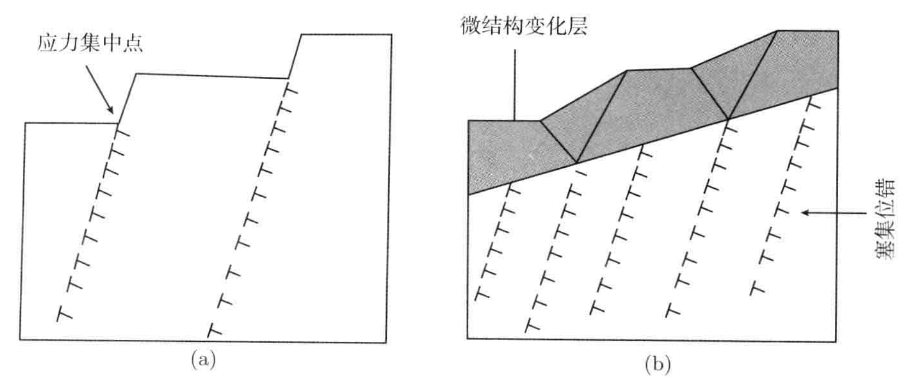


图 13.32 微结构变化层对位错运动的阻止效应

(a) 未喷丸；(b) 已喷丸

参考文献

Langford J I. 1978. J. Appl. Crystallogr, 11: 10-14.

Le C X, Chuan H J, Wei J L, et al. 2011. Investigation on the surface layer characteristics of shot peened titanium matrix composite utilizing X-ray diffraction. Surface & Coatings Technology, 206: 511-516.

Qiang F, Xue Y W, Chuan H J, et al. 2012. Influence of annealing on the shot-peened surface of duplex stainless steel at elevated temperatures. Nuclear Engineering and Design, 255: 146-152.

Ungár T, Dragomir I, Revesz A, et al. 1999. J. Appl. Crystallogr, 32: 992-1002.

Wang Y M, Lee S S, Lee Y C. 1982. J. Appl. Crystallogr, 15: 35-38.

Wei Z L, Chuan H J, Vincent J, et al. 2008. Investigation for warm peening of TiB2/Al composite using X-ray diffraction. Materials Science and Engineering, A 497: 374-377.

Williamson G K, Smallman R E. 1956. Philos. Mag., 1: 34-36.

Zhan K, Xie L C, Jiang C H, et al. 2013. Thermostability of S30432 shot peened surface layer. Surface Engineering, 29(1): 61-64.

Zhou W, Wei Z L, Jun J H, et al. 2011. XRD investigation of microstructure strengthening mechanism of shot peening on laser hardened 17-4PH. Materials Science and Engineering, A 528: 6417-6425.

第 14 章　绿色二次电池脱嵌应力分析和导电机制

化学电源，简称电池，是一种通过化学反应直接将化学能转变为电能的装置，镍–氢 (MH/Ni) 电池和锂离子电池是最为重要的两种化学电源，而且是无环境污染，所以被称为“绿色二次电池”，已得到十分广泛的应用，并将成为混合动力汽车的动力电池。化学电源在实现化学能直接转换成电能的过程中，必须具备两个必要条件：

(1) 必须把化学反应中失去电子 (氧化) 过程和得到电子 (还原) 过程分隔在正、负两个电极上进行。因此，它与一般的氧化–还原反应不同；

(2) 两个电极分别发生氧化反应和还原反应时，电子必须通过外电路做功，因此它与电化学腐蚀的微电池效应不同。

化学电源这种化学体系，在电极 (如活化、充放电以及循环、储存等) 过程中存在什么物理现象，以什么样的物理机制工作的研究就应属于《电池化学物理》的研究内容。

本书作者杨传铮于 2005~2011 年期间参与了一系列研究，发现镍–氢电池和锂离子 (石墨/$LiCoO_2$、$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 和石墨/$LiFePO_4$) 电池在充–放电、循环和储存过程中，由于导电离子的脱离和嵌入，正负极活性材料和隔膜中的宏观应力和微观应力及晶体缺陷 (如堆垛层错、堆垛无序等) 发生有规律的变化，并探讨了充放电的导电机制以及循环性能、储存性能衰减机制。本章以“绿色二次电池脱嵌应力分析和导电机制”为题介绍 $LaNi_5$/β-$Ni(OH)_2$、石墨/$LiCoO_2$ 和石墨/$LiFePO_4$ 这三种电池充放电过程的重要结果。

需要说明的是，研究电池的电极过程中正负活性材料和隔膜材料精细结构的变化，是通过测试分析它们内应力 (包括宏观应力和微观应力) 和结构缺陷的变化来揭示问题的。由于所测试的试样都是粉末集聚体，无论是第一类应力还是第二类应力都是最简单的情形，一般就是双轴旋转对称的应力状态，而且只需测量相关应变随工艺的变化就能达到目的，无需经过胡克定律计算出应力值，甚至只需用点阵参数 (d，a，b，c) 的变化就能计算宏观应变。

14.1　MH/Ni 电池充放电过程的脱嵌应力和导电机制研究

MH/Ni 电池充电过程镍电极 β-$Ni(OH)_2$ 的原位 XRD 研究首先是在日本 Rigaku 公司提供的充放电原位 XRD 装置 (专利产品) 进行充电原位观测。1C 充电

几个阶段的花样如图 14.1 所示。由图我们能看到，在 1C 充 50%、100%、150%、480%β-$Ni(OH)_2$ 的特征衍射谱中，只有在 1C 充 480%情况下，不仅观察到 β-$Ni(OH)_2$ 的特征衍射花样，还观察到 γ-NiOOH 的 (003) 和 (006) 衍射峰。结果表明：① 所观察到表面的充电深度远小于电池内部，即表面存在严重的滞后效应；② 在过充的情况下，是 β-$Ni(OH)_2$ + γ-NiOOH 共存，而不是 γ-NiOOH + β-NiOOH 共存。

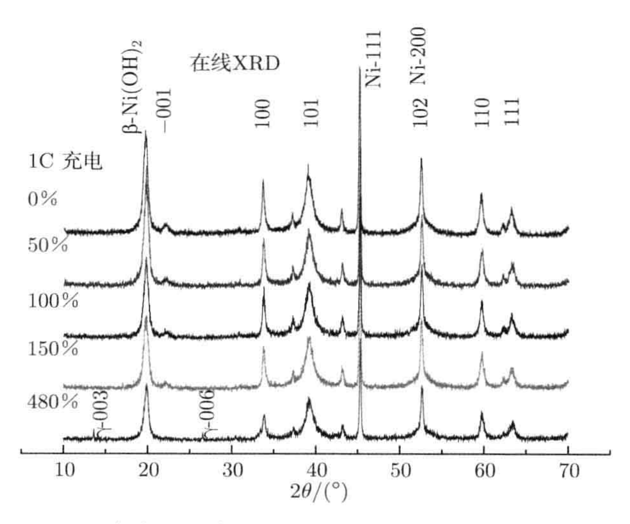


图 14.1　1C 充电不同阶段 β-$Ni(OH)_2$ 的原位 XRD 花样，CuK_α

为了进一步研究 MH/Ni 电池充–放电过程的导电机制，采用准动态方法取样。所谓准动态是在充电和放电的不同阶段取样，也就是电池充电或放电的某些阶段 (原始、若干中间态和终态) 突然停止，然后解剖电池，取得正负极活性材料作为 XRD 研究分析的样品。分析的内容包括物相鉴定、内应力和晶体缺陷等。

14.1.1　正极活性材料的物相鉴定

图 14.2(a) 给出充电几个阶段的花样。从图 14.2(a) 知道：① 当充电深度是 0%、30%、50%、100%的情况时，正极活性材料属于 β-$Ni(OH)_2$；② 直到充电深度达 100%、120%时才析出 γ-NiOOH; ③ γ-NiOOH 相的含量定性地随充电深度增加而增加。

现在让我们分析 0.2C 充电 120%和 140%的 XRD 花样。充电 140%的结果如图 14.3 所示。能看到 0.2C 充电 140%后的正极活性物质属于 β-$Ni(OH)_2$ 和 γ-NiOOH 两相的混合物，而不是 γ-NiOOH 和 β-NiOOH 两相的混合物。因此。1C 充 3h(300%) 的花样被邢政良、李国勋和王超群等鉴定为 γ-NiOOH 和 β-NiOOH 两相的混合值得商榷。

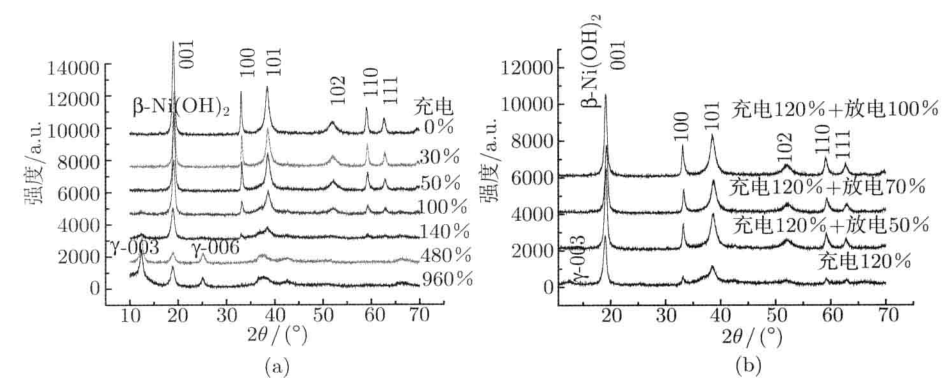


图 14.2 0.2C 充 (a) 放 (b) 电几个阶段的正极活性材料 β-$Ni(OH)_2$ 的 XRD 图谱，CuK_α

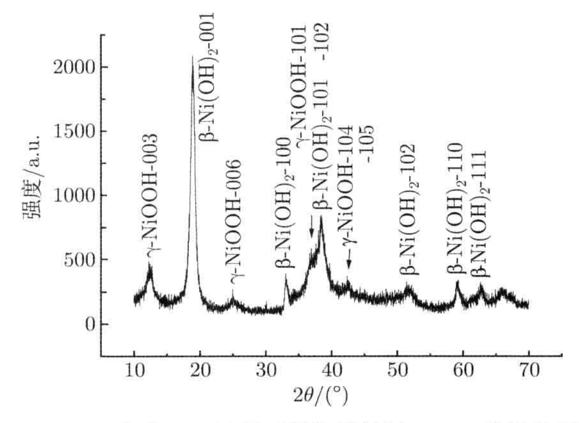


图 14.3 0.2C 充电 140%后正极化学材料 XRD 花样的相分析

从 $I_{\gamma-\mathrm{NiOOH}-003}/I_{\beta-\mathrm{Ni(OH)}_2-001}$ 随过充电百分数的变化关系 (图 14.4) 可知，γ-NiOOH 相的含量随过充电百分数的增加而增加。

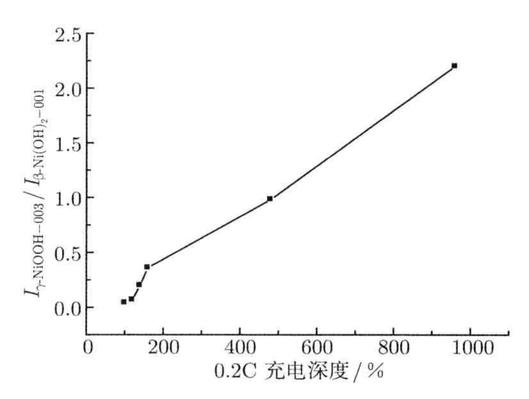


图 14.4 $I_{\gamma\text{-NiOOH-003}}/I_{\beta\text{-Ni(OH)}_2\text{-001}}$ 随过充电百分数的变化

这样我们能得出结论，在充电过程中，β-$Ni(OH)_2$ → β-NiOOH 相变确实没有发生。因此由邢政良、李国勋和王超群等提供的 β-$Ni(OH)_2$ → β-NiOOH 的实验证据值得商榷。

放电态几个阶段 XRD 花样如图 14.2(b) 所示。由图能看到，γ-NiOOH 已分解，β-$Ni(OH)_2$ 的相结构没改变，但它们的精细结构发生了变化。

14.1.2　β-Ni(OH)₂ 的宏观应力

本章开头已提到，仅对 d(点阵参数 a 和 c) 作分析就能说明问题。Jade 程序中的 Refine 已用来测定峰位和半高宽 HWHM。测定点阵参数随充放电深度的变化，经 $\varepsilon_a^{\mathrm{I}} = (a_i - a_0)/a_0$ 和 $\varepsilon_c^{\mathrm{I}} = (c_i - c_0)/c_0$ 计算得 β-$Ni(OH)_2$ 相沿 a 轴和沿 c 轴的宏观应变随充放电深度的变化，如图 14.5 所示。其中，a_0 和 c_0 为未充电时的点阵参数。由此能够看到，沿 a 轴的宏观应变随充电深度增加而降低，直至满充后才增加，而沿 c 轴开始降低，然后增加。放电态大致相反，但并不完全可逆。

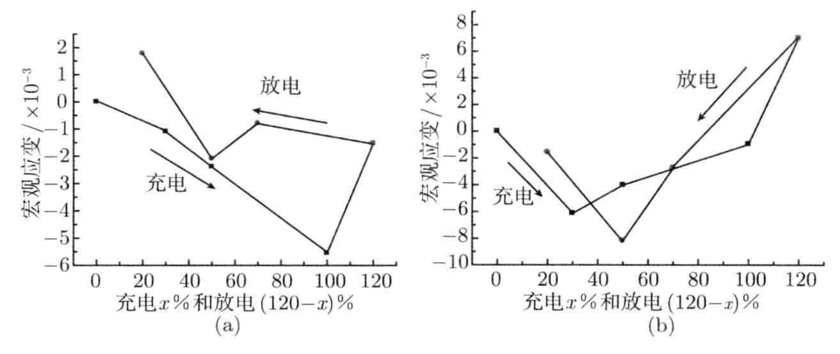


图 14.5　在充放电过程中 β-$Ni(OH)_2$ 相沿 a 轴 (a) 和沿 c 轴 (b) 的宏观应变的变化

14.1.3　在充放电过程中 β-Ni(OH)₂ 微观应变和精细结构的变化

用分离由微晶–微观应变、微晶–层错、微观应变–层错和微晶–微观应变 - 层错引起的多重宽化效应的最小二乘方法来分析衍射数据，计算平均晶粒大小 $D_{平均}$、平均微观应变 $\varepsilon_{平均}^{\mathrm{II}}$ 和层错概率 $(f_D + f_T)$。

有关 β-$Ni(OH)_2$ 晶粒度的数据如表 14.1 所示。从这些数据可知，充电使晶粒有所细化，D_{100} 的细化程度比 D_{001} 快得多，D_{100}/D_{001} 随充电百分数增加而减少，但并未能使矮胖的柱状晶变为近等轴晶，而且放电过程变化不大，这说明以前对活化前后的对比观测到的活化使矮胖的柱状晶变为近等轴晶是多 (∼3) 次充放电的结果，也就是说，活化 (化成) 是多次充放电。

β-$Ni(OH)_2$ 平均晶粒度 $(D_{平均})$、平均微观应变 $(\varepsilon_{平均}^{\mathrm{II}})$ 和层错概率 $(f_D + f_T)$ 随充放电过程的变化分别如图 14.6(a) 和图 14.6(c) 所示。由图可以看到，放电过程的

变化趋势与充电过程相反，但并不完全可逆。

表 14.1 β-Ni(OH)$_2$ 晶粒尺度随充放电深度的变化

晶粒尺度/nm		D_{001}	D_{100}	D_{001}/D_{100}
充电深度/%	0	18.3	50.6	2.768
	30	19.0	42.7	2.247
	50	19.1	44.3	2.319
	100	14.8	21.8	1.473
	120	14.6	19.9	1.363
放电深度/%	50	18.0	27.2	1.511
	70	17.0	27.1	1.594
	100	18.4	28.5	1.549

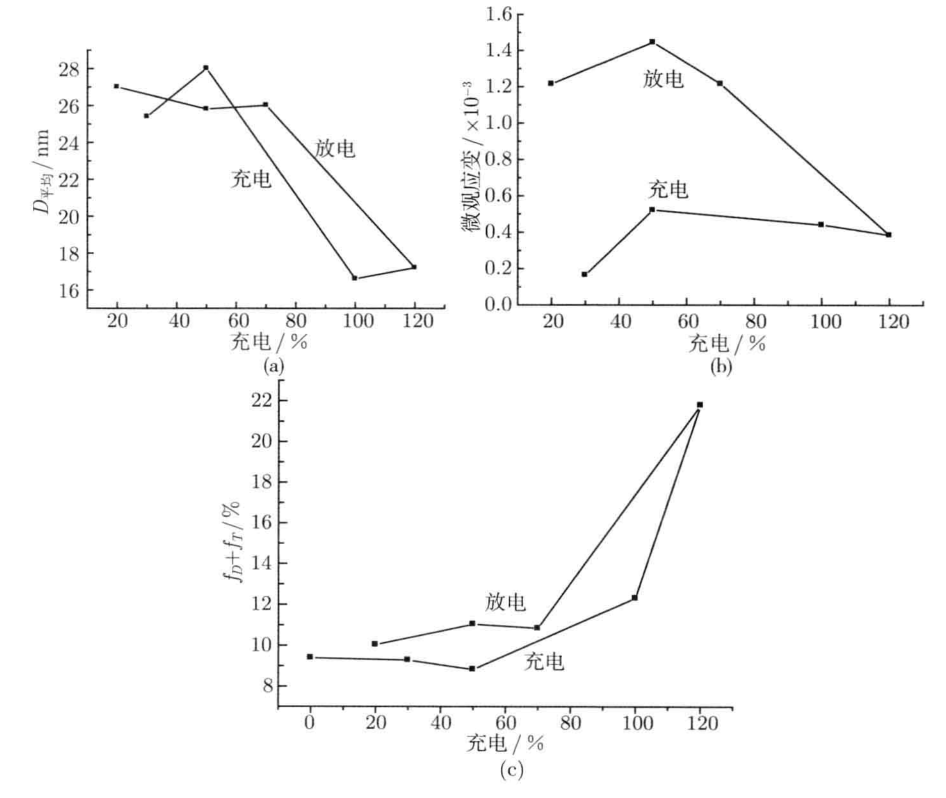


图 14.6 在充放电过程中 β-Ni(OH)$_2$ 的 $D_{平均}$ (a)、$\varepsilon^{\mathrm{II}}_{平均}$ (b) 和 (f_D+f_T) (c) 的变化

14.1.4 在充放电过程中负极活性材料 AB$_5$ 储氢合金的分析

充放电几个阶段的负极活性材料 AB$_5$ 的 XRD 图谱如图 14.7 所示。从整体

看，AB_5 合金的结构在充电过程中没有明显的变化，但精细结构和微结构有变化。



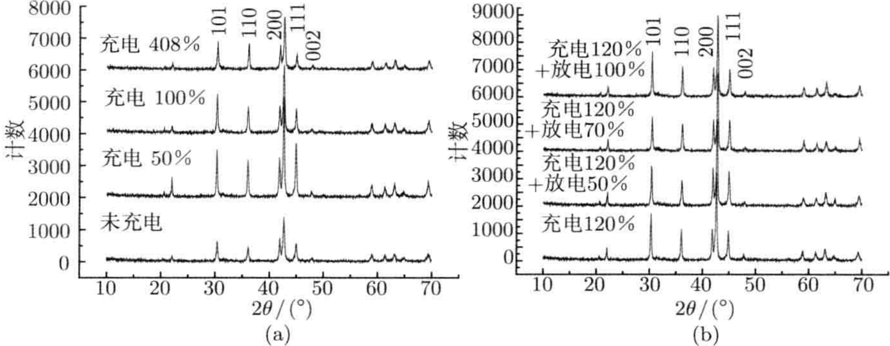


图 14.7　充 (a) 放 (b) 电几个阶段的负极活性材料 AB_5 合金的 XRD 图谱

图 14.8(a)～图 14.8(c) 分别给出 AB_5 的沿 a 轴、沿 c 轴的宏观应变 ε^{I} 和微观应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$ 在充放电过程中的变化曲线。由此可见，沿 a 和沿 c 轴的宏观应变都随充电深度增加而增加，微应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$ 也随充电深度增加而增加；放电情况正好与充电情况相反，并恢复到原始状态，这表明在充放电过程中存在某些不可逆因素。

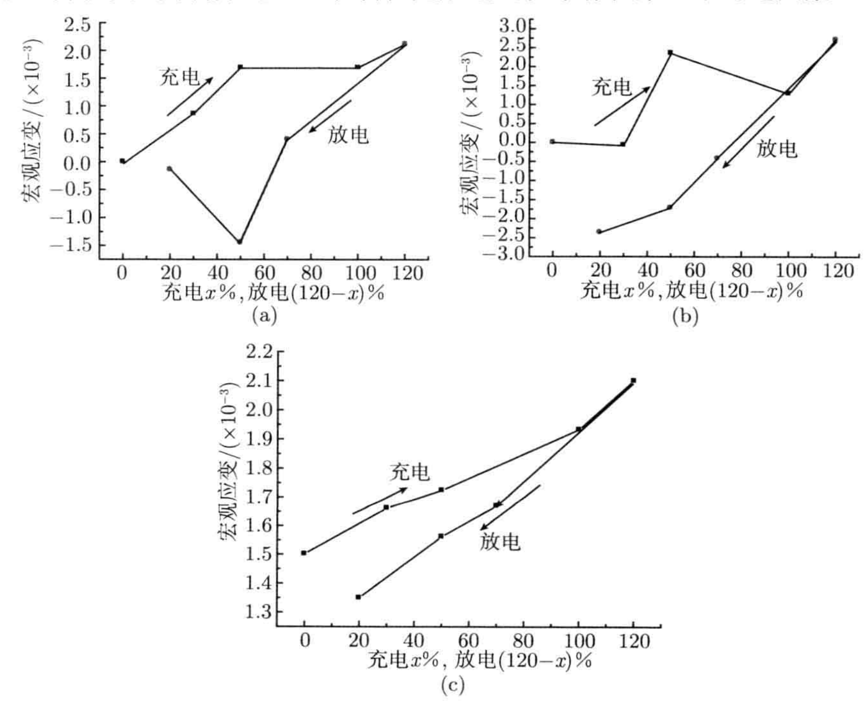


图 14.8　在充放电过程中 AB_5 结构参数的变化

(a) 沿 a 轴的宏观应变；(b) 沿 c 轴的宏观应变；(c) 微应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$

14.1.5 β-Ni$(OH)_2$ 在充放电过程中的行为

β-Ni$(OH)_2$ 属六方结构，$P\bar{3}m_1$(No.164) 空间群，单胞中有 1 个分子，即 5 个原子 (1 个 Ni 原子，2 个氧原子和 2 个氢原子)。它们在单胞的晶体学位置是

原子	位置	x	y	z
Ni	1a	0	0	0
H	2c	0	0	±1/4
O	2d	1/3	2/3	±0.222

其晶体结构模型和化学键合情况如图 14.9 所示。由图可知，Ni 和 O 之间化学键较强，而 H 和 O 之间要弱得多。当不存在堆垛无序时，Ni-O 层按 ABAB··· 顺序堆垛。

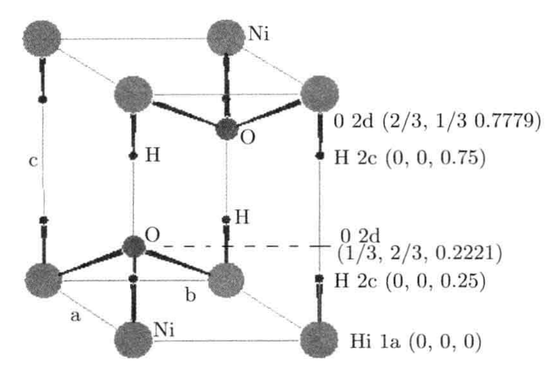


图 14.9 β-Ni$(OH)_2$ 的晶体结构模型和化学键合情况

第 14.1.1 节的这些实验结果已充分证明，在 MH/Ni 电池的充电过程中确实没发生从 β-Ni$(OH)_2$ 到 β-NiOOH 的相变。氢离子 (H^+) 不是由这种相变来提供。β-Ni$(OH)_2$ 沿 a 和沿 c 轴的宏观压应变 (应力) 随充电的进程而增加，这表明氢原子离开 β-Ni$(OH)_2$ 的点阵位置，并留下空位，使得 β-Ni$(OH)_2$ 点阵畸变。统计而言，a 轴和 c 轴都受压，但这种应变的非均匀性而产生微观张应变 (应力)，并随充电深度的增加而增加，层错概率也增加。只有当离开 β-Ni$(OH)_2$ 点阵的氢原子足够多，使 Ni:O:H 从 1:2:2 降到 1:1:1 时，γ-NiOOH 才从 β-Ni$(OH)_2$ 中析出。

现在有一种说法，当 β-Ni$(OH)_2$ → β-NiOOH 时，体积缩小 15%；而当 β-Ni$(OH)_2$ → γ-NOOH 时，体积缩小 18%。这个 18%数据似有误。当 β-Ni$(OH)_2$ → γ-NOOH 时，晶胞体积增大到 262.9%(表 14.2)。

更合理地，应该考虑单胞中每个分子所占体积的变化。这样，β-Ni$(OH)_2$ → β-NiOOH 时，每个分子所占晶胞体积缩小 15.0%，而 β-Ni$(OH)_2$ → γ-NOOH 时，仅缩小 9.3%，见表 14.2 的最后一行数据。由此能看出，发生 β-Ni(OH)→ γ-NiOOH，而不发生 β-Ni$(OH)_2$ → β-NiOOH 相变更为合理；放电大致是可逆过程，但并不完

全可逆。

表 14.2 β-$Ni(OH)_2$、β-NiOOH 和 γ-NiOOH 的相关数据

	β-$Ni(OH)_2$	β-NiOOH	γ-NiOOH
	六方 ($P\bar{3}m1$)	六方	六方
PDF 卡号 No.	03-0177	06-0140	6-0075
Ni 的价态	Ni^{+2}	Ni^{+3}	Ni^{+3}
a/Å	3.126	2.81	2.828
c/Å	4.605	4.84	20.569
V/Å^3	38.97	33.10	141.45
晶胞体积的增加率/%	0.00	−15.07	+262.98
密度/(g/cm^3)	3.948	4.62	3.890
分子数目/单胞	1	1	4
每个分子 V/Å^3	38.97	33.10	35.36
一个分子所占体积的变化率/%	0.0	−15.0	−9.3

在充电过程中，由于 H^+ 离开 β-$Ni(OH)_2$ 点阵的 2d 晶体学位置，造成 β-$Ni(OH)_2$ 产生宏观应变和微观应变以及晶粒大小和堆垛层错的变化。

14.1.6 AB_5 材料在充放电过程的行为

储氢合金 $AB_5(LaNi_5)$ 属六方结构，$P6/mmm$(No.191) 空间群，单胞中存在 1 个分子，即 1 个 La 原子和 5 个 Ni 原子。它们在晶胞的晶体学位置是

原子	位置	坐标
La	1a	(0, 0, 0)
Ni-1	2c	(1/3, 2/3, 0); (2/3, 1/3, 0)
Ni-2	3g	(1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 1/2, 1/2)

晶体结构模型和化学键合情况如图 14.10 所示。

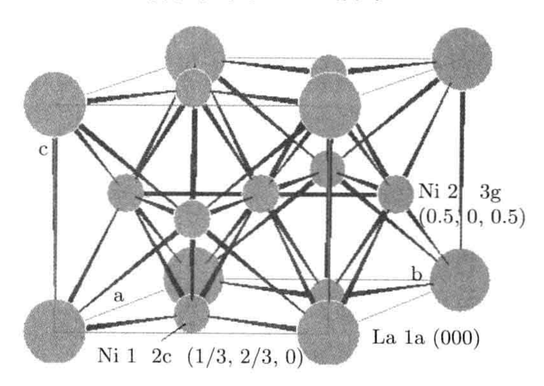


图 14.10 $LaNi_5$ 的晶体结构模型和化学键合情况

从 14.1.2 节实验结果可知，在充电和过充电的情况下，AB_5 的结构无明显的变化，但沿 a 轴和沿 c 轴的宏观应变随充电过程的延长而增加，这表明，当充电进行到一定阶段前，氢原子能占据 AB_5 点阵的间隙位置而形成 AB_5-$2x$H 固溶体。只有当晶胞体积由于氢原子的嵌入而增加到一定百分数时 (如 1%) 才能形成 AB_5H_x 化合物。

将查到的 $LaNi_5H_x$ 的点阵参数 a、c 和单胞体积 V 与 x 的关系列入表 14.3 的左侧中，作者的实验结果列入表 14.3 右侧。我们可以看到；①当 $LaNi_5H_x$ 中 $x = 0.40$ 时，晶胞体积的变化仍小于 1%，这表明，当 $x = 0.40$ 时，氢原子处在间隙位置。由此看来，当充电深度达 140%时，氢原子仍处在间隙位置；②由于氢原子嵌入 AB_5 点阵，使点阵沿 a 轴和沿 c 轴宏观应变增大。充电或过充电使得负极活性材料发生畸变，并改变微应变状态；③放电过程与充电过程相反，但并不完全可逆。由此看来，即使过充电达 140%，氢原子还是处在间隙位置，尚未形成氢化物。

表 14.3 $LaNi_5H_x$ 和 AB_5H_x 的点阵参数 a、c 和晶胞体积随 x 的变化

参考文献中 $LaNi_5H_x$ 的数据							本实验研究的数据			
$LaNi_5H_x$ 中的 x	PDF. 卡号	空间群	a/Å	c/Å	V/Å^3	$(V-V_0)/V_0$	充电/%		V/Å^3	$(V-V_0)/V_0$
0.00	42-1191	$P6/mmm$	5.013	3.984	86.70	0.00			88.148	0.00
0.15	33-0518	$P6/mmm$	5.025	3.988	87.21	0.60	0.2C	50	88.183	0.04
0.26	83-2139	$P6/mmm$	5.025	3.988	87.21	0.60	0.2C	100	88.289	0.16
0.40	84-1312	$P6/mmm$	5.025	3.991	87.27	0.68	0.2C	140	88.390	0.27
3.00	80-0307	$P6/mmm$	5.302	4.066	98.98	14.19	0.1C	480	88.614	0.53
3.12	79-2070	$P6/mmm$	5.302	4.066	98.98	14.19				

这一实验结果证明，至少充电到一定百分数前，氢原子以间隙形式固溶在 AB_5 合金中形成 AB_5-$2x$H 固溶体，而不形成氢化物 AB_5H_x。只有当氢原子在 AB_5 合金中的浓度达到一定值时才形成 AB_5H_x，也就是当固溶在 AB_5 合金的氢原子使晶胞体积增加到一定值时，才形成 AB_5H_x。

14.1.7 充放电过程的导电物理机制

研究发现，充电过程确实没有发生 β-$Ni(OH)_2$ → β-NiOOH 的相变，只有在满充和过充时才发生部分 β-$Ni(OH)_2$ 转变成 γ-NiOOH，且一直是 β-$Ni(OH)_2$ 和 γ-NiOOH 两相共存；在充电过程，不是由 β-$Ni(OH)_2$ → β-NiOOH 相变提供氢离子，而是由氢原子离开 β-$Ni(OH)_2$ 的点阵位置提供氢离子。总之，MH/Ni 电池的物理导电机制是在正负极活性材料中嵌入和脱嵌形成的氢离子在电极间的定向迁移运动。

MH/Ni 电池的充电过程是从负极–电解液界面开始的，在电场的作用下，电解

液中的 KOH 和/或 NaOH 离解出 H^+ 通过负极–电解液界面，进入 AB_5 合金六方的间隙位置，继后氢离子就像接力赛那样从正极向负极迁移，其结果就是在正极–电解液界面 H^+ 浓度降低。那么正极活性物质 β-$Ni(OH)_2$ 中处在 2c 晶体学位置的 H 原子离开点阵，到达正极表面失去一个电子 (氧化)，变成 H^+，通过正极–电解液界面进入电解液，在电场的作用下，定向地向负极迁移运动，到达电解液 - 负极界面时获得从外电路来的电子 (还原)，变成原子嵌入负极。这样形成正极一边 H 原子离开 β-$Ni(OH)_2$ 点阵，负极一边 H 原子嵌入 AB_5 合金间隙位置的 H^+ 从正极定向流向负极的充电导电过程。只有当 β-$Ni(OH)_2$ 中 Ni:O:H 从 1:2:2 减到 1:2:1 的区域时，才会发生从 β-$Ni(OH)_2$ 到 γ-NiOOH 的相变，β-$Ni(OH)_2$ 和 γ-NiOOH 两相共存，使得 MH/Ni 电池有极大的过充量。当过充电较大时，才会在负极活性物质中析出氢化物 AB_5H_x。

放电过程与充电过程相反，放电从正极–电解液界面开始，但并不完全可逆。

由此可见，在充放电过程中，不是二价 β-$Ni(OH)_2$ 被氧化成三价的 β-NiOOH，也不是三价的 β-NiOOH 被还原为二价的 β-$Ni(OH)_2$，而是氢原子分别在正极和负极被氧化和被还原。

假如在充电过程中，β-$Ni(OH)_2$ 也被氧化，Ni 原子失去一个电子，该电子与 H 原子失去的那个电子一起通过外电路做功，并到达负极。通过内电路从正极到达负极的 H^+ 获得一个电子变为 H 原子而嵌入 AB_5 点阵，这样就会在负极多出一个电子，造成负极的负电荷积累、电池电荷的不平衡。这反证了在充电过程不存在 β-$Ni(OH)_2$ 被氧化 (Ni 失去电子) 的问题。因此能写出下列反应式。

	在正极	在负极
充电	β-$Ni(OH)_2 \longrightarrow$ β-$Ni(OH_{1-x})_2+$ $2xH^++e^-$ $0 < X < 0.50$	$AB_5+2xH^++e^- \longrightarrow$ AB_5-$2xH$(固溶体)
过充电	2β-$Ni(OH)_2 \longrightarrow$ β-$Ni(OH)_2+$ γ-$NiOOH+H^++e^-$	$AB_5+H^++e^- \longrightarrow$ AB_5H(氢化物)
放电	β-$Ni(OH_{1-x})_2 + 2xH^++e^- \longrightarrow$ β-$Ni(OH)_2$	$AB_5 - 2xH \longrightarrow$ $AB_5 + 2xH^++e^-$
总的反应	β-$Ni(OH)_2+AB_5 \longleftrightarrow$ β-$Ni(OH_{1-x})_2+AB_5$-$2xH$(固溶体)	

由此能够看到，在充电过程中，不是 β-$Ni(OH)_2$ 被氧化成 β-NiOOH，而在正极这一边，离开 β-$Ni(OH)_2$ 点阵的氢原子失去一个电子 (氧化) 后形成 H^+；在负极这边，H^+ 获得一个电子 (还原) 后嵌入 AB_5 点阵。也就是在充放电过程中，被氧化和还原的主体不是 β-$Ni(OH)_2$ 或 Ni，而是氢原子。由于氢原子的脱–嵌，正负极活性材料产生宏观和微观应变。

14.2 2H-石墨/$LiCoO_2$ 电池充放电过程的应变分析和导电机制

1992 年，Reimers 和 Dahn 利用在线 (in situ)X 射线衍射装置研究发现，当 Li_xCoO_2 在充电过程 $x = 0.5$ 时，由于点阵畸变，O-Li-O-Co-O-O$\cdots$，ABCABC $\cdots$ 堆垛的 $R\bar{3}m$ 菱形结构转变为单斜结构；Amatucci 等 (1996 年) 认为，电池在满充 ($x = 0$) 时正极最终物是 CoO_2，具有六方结构；Yang 和 MeBreen 等用在线同步辐射 X 射线 ($\lambda = 1.195$ Å) 衍射方法研究 $Li_{1-x}CoO_2$ 在充电过程中的相变时，总结出：$0.75 < x < 0.85$ 时，$Li_{1-x}CoO_2$ 变为单斜结构的 M2 相；$0.77 < x < 1.00$ 时，从 $CdCl_2$-型的六方相 H2 变为 CdI_2-型的 O1a 相，属 $P63mc$ 空间群，$a =$ 4.24Å，$c = 6.864$Å，最后变为 O1 相，为 CoO_2。然而，这些研究只关注电池充电时 $LiCoO_2$ 材料的相变，并未涉及其精细结构和微结构的变化，同时也未把电池作为一个整体，从化学物理的角度系统研究其在充放电过程中正负极活性材料的精细结构变化。因此，为了深刻认识电极材料在实际充放电过程中的结构演变，深入探究电极材料在真实电池体系中的工作机理，本节介绍利用 X 射线衍射的方法研究石墨/$LiCoO_2$ 锂离子电池在充放电过程中正负极活性材料的晶体结构和微结构的变化。石墨/$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 电池可参考文献 (李佳等，2009)。

14.2.1 正极活性材料 $LiCoO_2$ 在电池充放电过程的相分析

充放电不同阶段正极活性材料 $LiCoO_2$ 的 XRD 花样如图 14.11 所示。从图中可以看出，在电池充电过程中，正极材料 XRD 花样中 (006) 峰的变化最显著，电池充电初期 (充电 10%) 先发生分裂，随电池荷电态继续增加，其向低角度移动，最后消失；而其他衍射峰除发生微小位移外并无其他明显变化。这表明，电池在充放电过程中正极分析材料没有发生结构相变。

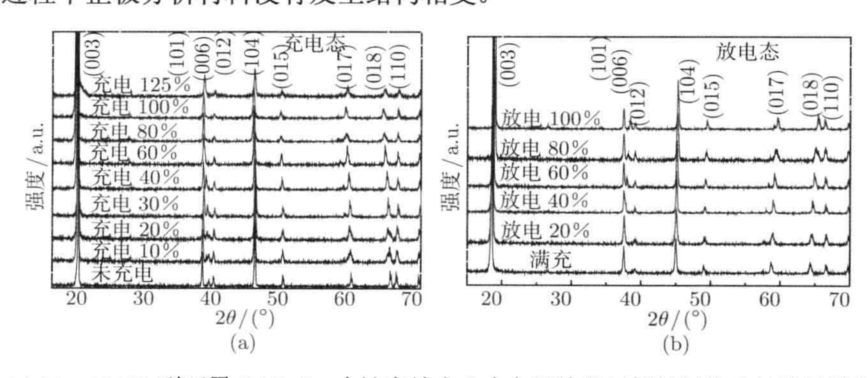


图 14.11 18650 型石墨/$LiCoO_2$ 电池充放电几个主要阶段正极材料的X射线衍射花样

造成 (006) 线条消失原因有如下几点。

(1) 由于脱 Li 使 (006) 的衍射强度降低，因此我们用 Power Cell 程序，按 $Li_{1-x}CoO_2$ 模型，令 $x = 0.0 \sim 1.0$，计算各衍射线的相对强度，各主要衍射线的相对强度与 $1-x$ 的关系如图 14.12 所示。由图可见，当 $1-x=0$ 时，(006) 的衍射强度降得很低而不可见。

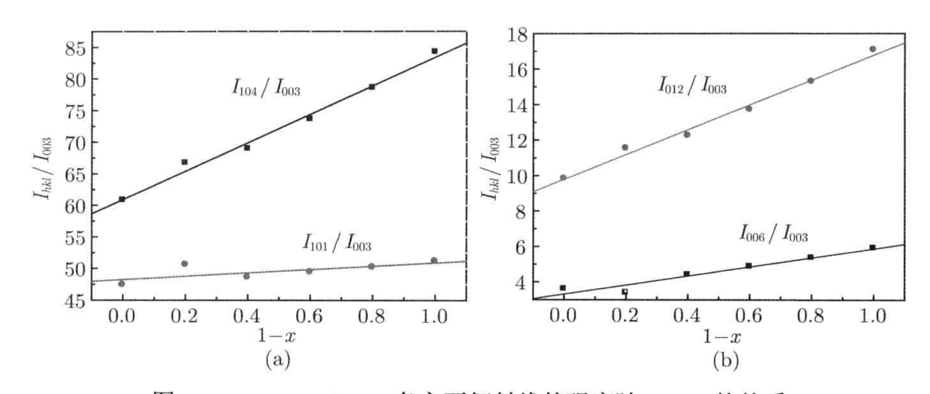


图 14.12　$Li_{1-x}CoO_2$ 各主要衍射线的强度随 $1-x$ 的关系

(2) 可能由于点阵参数的变化，使 (006) 与 (101) 或 (012) 重叠而不能分辨。

(3) 对于 2H-石墨/$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 电池，在充放电过程还可能发生 Li/Ni 原子混排和/或 Ni、Co、Mn 原子有序 (或部分有序) 占位的超结构问题。

14.2.2　$LiCoO_2$ 在电池充放电过程宏观应变和微观应变的变化

1. $LiCoO_2$ 宏观应变的变化

图 14.13 给出正极活性材料 $Li_{1-x}CoO_2$ 在充放电过程中沿 a 轴和沿 c 轴的宏观应变随充放电百分数的变化曲线。由此可见，沿 a 轴的宏观应变随充电百分数增加而变小，沿 c 轴的则随之增大，充电百分数小于 30%的变化速率较慢；当充电分数大于 30%，其变化速率要大得多，特别是沿 c 轴的更为明显。放电过程大致可逆，但并不完全可逆。

2. $LiCoO_2$ 微观应变的变化

充放电过程 $Li_{1-x}CoO_2$ 的微应变 ε 随充放电百分数或脱 Li 量 X 的变化如图 14.14 所示。虽然数据比较分散，但仍能看出，随充电百分数的增大，微观应变 ε^{II} 逐渐增加；放电则正好相反，也不完全可逆。

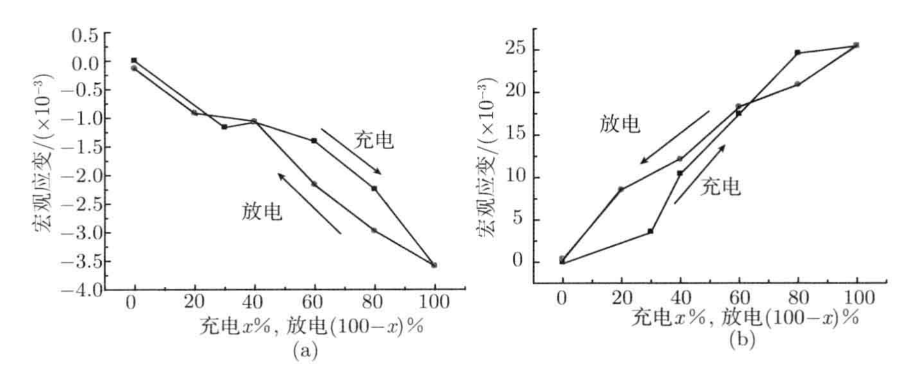


图 14.13 正极材料 $LiCoO_2$ 沿 a 轴 (a) 和沿 c 轴 (b) 宏观应变随电池充放电荷电态的变化

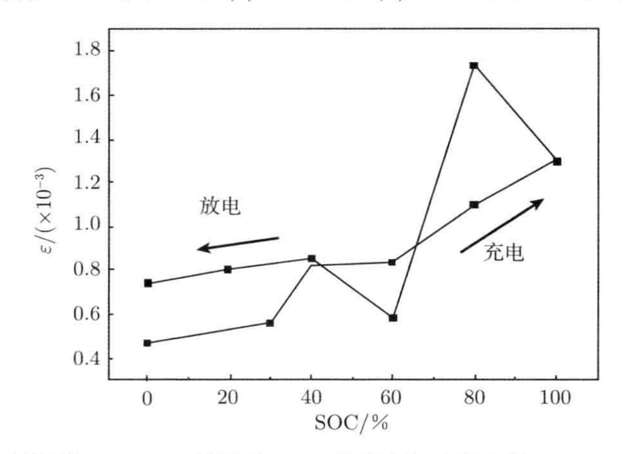


图 14.14 正极材料 $LiCoO_2$ 的微观应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$ 随电池充放电荷 (SOC) 或 X 的变化

14.2.3 电池充放电过程负极活性材料相分析

18650 型石墨/$LiCoO_2$ 锂离子电池充放电过程中，典型阶段负极材料石墨的 XRD 花样如图 14.15 所示。为了对它们作进一步的物相分析，特别把图 14.14(a) 的局部放大图和 PDF 卡中各相特征峰位分别示于图 14.16 中。从图中可以看出，在电池的充放电过程中，负极石墨发生了有规律的结构演变。在电池充电初期 (充电 10%)，负极材料仍表现六方石墨的特征峰，只是其向低角度偏移，同时发生宽化；电池继续充电，负极材料由石墨结构依次向 LiC_{24}、LiC_{12} 和 LiC_6 演变。在这一系列的相变过程中，负极材料中存在着两相共存的时刻，如电池充电 20%时，负极中为石墨与 LiC_{24} 相并存；充电 40%~60%时，负极中为 LiC_{12} 和微量 LiC_6 相并存。在随后的充电过程中，负极材料中 LiC_{12} 的特征峰强度减小，LiC_6 的特征峰强度增大，这表明 LiC_{12} 和 LiC_6 相的含量发生了变化，直至电池充电到 125%时，负极中 LiC_{12} 相消失，负极材料完全转变为 LiC_6 相。

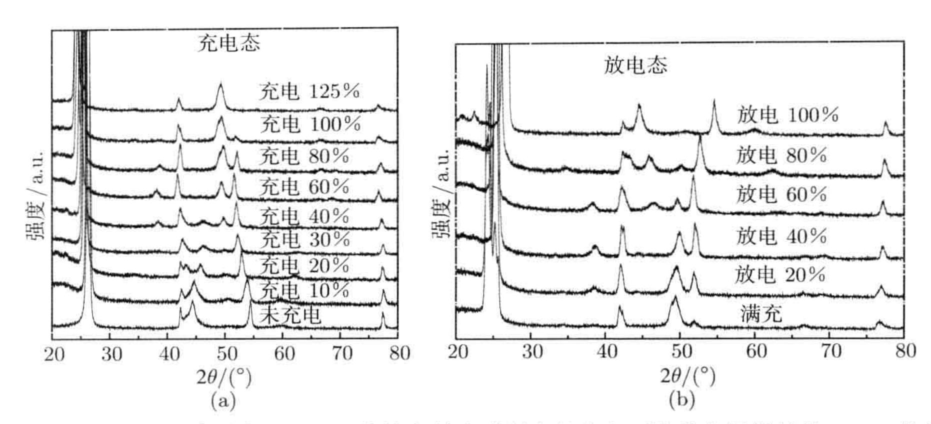


图 14.15　18650 型石墨/$LiCoO_2$ 电池充放电过程中几个主要阶段负极材料的 XRD 花样

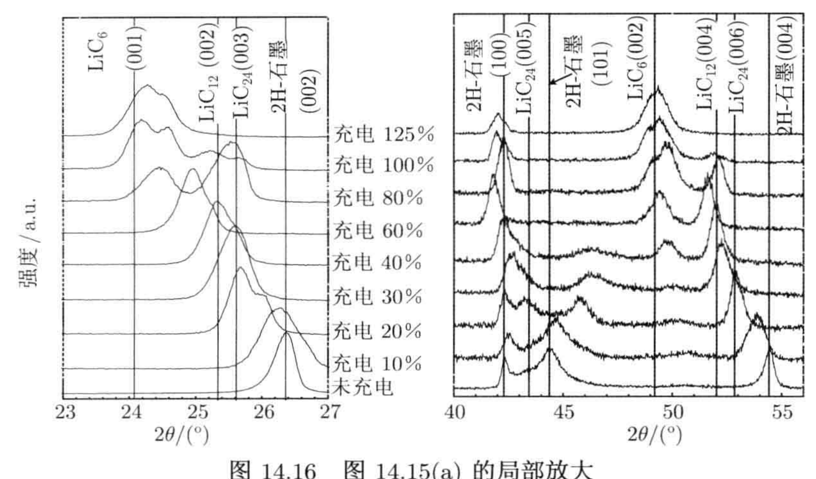


图 14.16　图 14.15(a) 的局部放大

对上述现象可作如下解释，电池充电时，Li 原子嵌入石墨点阵中碳原子六方网格间的间隙位，首先形成固溶体，但这不会破坏石墨结构，表现为电池充电 10%时负极仍表现石墨的特征峰；随后固溶体逐渐达到饱和，即电池充电 20%后，负极才会析出 LiC_{24}、LiC_{12} 和 LiC_6 化合物相。

电池的放电过程基本是其充电时的逆过程。但是对比电池充–放电时负极材料的几个典型阶段 XRD 花样可以发现，负极材料在电池的充–放电过程中的相变并非完全可逆。利用 Jade 6.5 软件对 XRD 谱进行拟和后，对所得到的数据进行如下计算分析。

14.2.4　电池充放电过程石墨中宏观应变的变化

沿石墨 a 轴和沿 c 轴的宏观应变随电池充放电的深度的变化曲线如图 14.17 所示。由图可知，沿 a 轴的宏观压应变先随电池充电百分数的增加而增加，30%后

压应变逐渐降低，随后变为张应变；而沿 c 轴的宏观应变为张应变，并随充电深度增加而增加。这表明，Li 原子嵌入石墨时优先进入碳原子六方网格间的间隙位置，导致石墨点阵尺寸增大。但在其中某个阶段沿 a 轴和沿 c 轴的宏观应变值发生波动，这可能与相变有关。放电过程石墨的沿 a 轴和沿 c 轴的变化规律与充电过程相反，但两者的变化曲线不重合，且放电结束后，都不再回复到未充电时的值，这说明在整个电池的充放电过程中，负极的嵌脱锂过程不是完全可逆的。

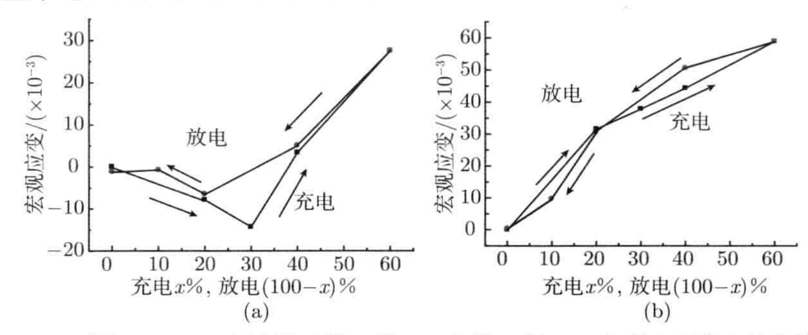


图 14.17 石墨/$LiCoO_2$ 电池沿石墨 a 轴 (a) 和沿 c 轴 (b) 宏观应变随充放电的变化

14.2.5 电池充放电过程石墨中的微观应变和堆垛无序

由图 14.14 可知，在绝大多数情况，在负极样品的 XRD 谱中，仅能获得 (002)、(100)、(101)、和 (004) 四条衍射线的 FWHM 数据，不能获得有效的 (102)、(103) 和 (202) 的 FWHM 数据，也就是不能满足 $n_{偶数}n_{奇数} \geqslant 2$ 的要求，不能用一般的最小二乘方的方法求解。但可用下述简化方法求解，即如果微晶的形状为多面体或近等轴晶，ε_{002}、ε_{100}、ε_{004} 大致相等，则求

$$\bar{\varepsilon}^{\rm II} = (\varepsilon_{002}^{\rm II} + \varepsilon_{100}^{\rm II} + \varepsilon_{004}^{\rm II})/3 \tag{14.1}$$

代入式 (14.2)

$$\frac{\beta_{101}\cos\theta_{101}}{\lambda} = \frac{\cos\phi_{Z101}}{2c}\frac{\cos\theta_{101}}{\lambda}P + \bar{\varepsilon}^{\rm II}\frac{4\sin\theta_{101}}{\lambda} \tag{14.2}$$

代入有关数据得

$$0.6010\beta_{101} = 9.0806\times10^{-3}P + 0.9810\bar{\varepsilon}^{\rm II} \tag{14.3}$$

即可求得 P。其中，$\bar{\varepsilon}^{\rm II}$ 和 P 计算结果如图 14.18 所示。由图可见，电池充电初期 (到 10%SOC)，负极材料的微应变随电池荷电百分数的增加而增加，这是由 Li 嵌入石墨层间所致。但继续充电负极材料的微应变基本保持不变，这与负极中发生相变有关；而堆垛无序度的变化比较复杂，其在电池充电过程中发生波动，这也与负极相变有关。在电池的放电过程中 ε 和 P 的变化趋势大致与充电过程相反，但出现拐点的位置不与充电时相重合，这说明负极材料在电池的充放电过程中的微结构变化并非完全可逆。

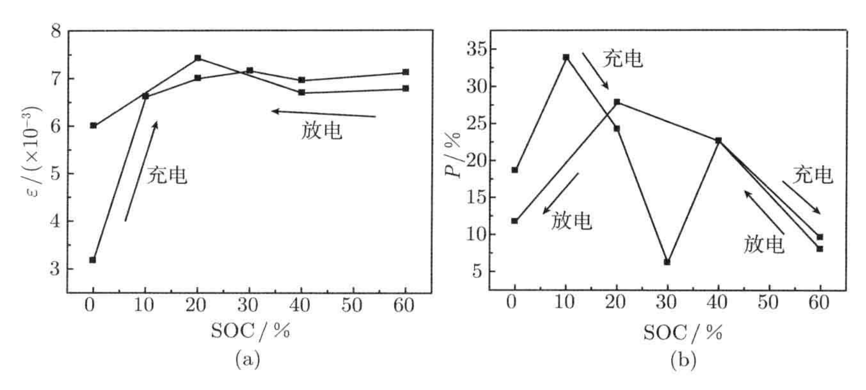


图 14.18　石墨/$LiCoO_2$ 电池石墨中的微应变 ε(a) 和堆垛无序度 P(b) 随电池充放电荷电态 (SOC) 的变化

14.2.6　$LiCoO_2$ 在充放电过程中 Li 的脱嵌机制

$LiCoO_2$ 和 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 都属 $R\bar{3}m$(No.166) 空间群，单胞中有 3 个分子，共 12 个原子，它们在晶胞的占位是：

原子	位置	坐标		
Li	$3a$	(0, 0, 0);	(2/3, 1/3, 1/3);	(2/3, 1/3, 1/3)
Ni, Co, Mn	$3b$	(0, 0, 1/2);	(2/3, 1/3, 5/6);	(1/3, 2/3, 7/6)
O	$6c$	(0, 0, 1/4);	(2/3, 1/3, 7/12);	(1/3, 2/3, 11/12)
		(0, 0, −1/4);	(2/3, 1/3, 1/12);	(1/3, 2/3, 5/12)

其晶体结构模型和化学键合情况如图 14.19 所示。由图可见，处于 (0, 0, 0) 位的 Li 原子与近邻原子的化学键较长，在晶胞中的结合力较弱。当充电开始时，处于 (0, 0, 0) 位的 Li 原子优先脱离晶体点阵，然后才是位于 (2/3, 1/3, 1/3), (2/3, 1/3, 1/3) 位的 Li 原子离开点阵，所以在充电荷电态小于 30%时，引起的点阵的宏观应变和微

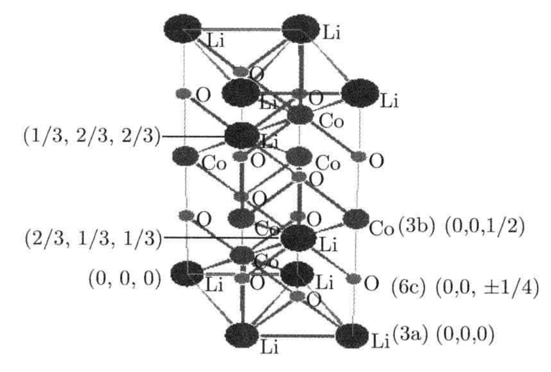


图 14.19　$LiCoO_2$ 和 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 的晶体结构模型和键合情况

观应变的变化较缓慢，此后的变化率较大，图 14.13 和图 14.14 证明了这点。在放电过程中，大致是充电的逆过程，但并不完全可逆。充电在 10%~20% 范围时出现两个成分不同的 $Li_{1-x}CoO_2$，这表明不是整个正极均匀脱 Li，而是存在一个从表面到里面的过程，最后达到整个电极较均匀的脱 Li。在整个充电和放电过程中均未发生相变，而由于脱 Li 和回嵌 Li 正极活性材料的精细结构 (宏观应变、微应变) 及相对衍射强度发生变化，特别是 (006) 的变化最明显。

14.2.7 石墨在充放电过程中 Li 的脱嵌机制

石墨的结构特征是碳原子组成的六方网格面在网平面内的延展和沿网平面法线方向按 ABAB··· 或 ABCABC··· 的顺序堆垛，前者就是 2H-石墨结构，属 $P63/mmc$(No.194) 空间群，后者是 3R-石墨，属 $R3$(No.146) 空间群。因此可以归纳出石墨在充放电过程中的行为和 Li 的脱嵌机制。

锂离子电池在第一次充电时，在 Li 原子嵌入碳电极的同时，溶剂分子也嵌入，锂原子与分子发生反应，生成固体–电解质中间相 (solid electrolyte interphase，SEI) 膜，覆盖在石墨电极表面。当 SEI 薄膜的厚度达到溶剂分子不能嵌入时，Li^+ 继续嵌入，嵌入的 Li 原子优先处在以碳原子六方网格面间的间隙位置，形成 Li-C 固溶体，使沿石墨的点阵的 a 轴和 c 轴的宏观应变 ε^{I} 以及微应变 $\varepsilon^{\mathrm{II}}$ 和堆垛无序度 P 都增加，随后 3R- 石墨相逐渐析出。当碳电极过剩时，还会析出 Li_xC_6 化合物。理论上，当 $x=0.25$ 时，析出 LiC_{24}；$x=0.5$ 时，析出 LiC_{12}；$x=1$ 时，析出 LiC_6。当 x 不等于 0.25、0.5、1.0 时，就可能出现两相共存。例如，若 $x<0.25$，则可能出现 2H 石墨 $+LiC_{24}$ 两相共存；$0.25<x<0.5$，则可能出现 $LiC_{24}+LiC_{12}$；$0.5<x<1.0$，则可能出现 $LiC_{12}+LiC_6$ 共存。但实际情况要更复杂一些，与正极情况类似，在充电 $\leqslant$20% 时，2H-石墨的 (002)、(100) 峰发生分裂，这表明存在两种成分不同的 2H-石墨相，石墨电极嵌 Li 有一个从表面到内层的过程。

放电过程大致与上述情况相反，但并非充放电过程的完全逆过程。

14.2.8 石墨/$LiCoO_2$ 锂离子电池在充放电过程中导电的物理机制

一般认为，锂离子电池的充放电反应为

$$LiCoO_2 + 6C \longleftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6$$

在正极的反应

$$LiCoO_2 \longleftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$$

在负极的反应

$$xLi^+ + 6C + xe^- \longleftrightarrow Li_xC_6$$

锂离子电池的化学工作机制认为：①锂离子电池的导电能力是依靠相变提供的锂离子 (Li^+) 在正极和负极之间的定向迁移实现的；②锂嵌入负极后，锂原子以

共价键与碳原子形成 Li_xC_6 化合物；③电池充放电过程的电极反应是完全可逆的。然而，结合本节的实验结果可以发现，锂离子电池的化学工作机制只阐述了电池导电能力的由来，但锂离子究竟是怎样迁移的并未给出明确解释；同时，观点 ②、③ 与我们的实验结果不完全相符。因此，为了更圆满地解释锂离子电池的工作原理，下面我们依据电池的化学工作机制，结合上述的正负极活性物质在充放电过程中的行为，讨论锂离子电池导电的物理机制。

在刚开始充电时，锂离子的迁移是从负极–电解液的界面开始的。由于锂离子在负极–电解液的界面得到电子嵌入负极，界面上锂离子浓度下降，在电解液中锂离子在电场的作用下就像接力赛跑一样从正极向负极迁移来弥补这一浓度空缺。由于锂离子的定向迁移，正极–电解液界面也相应地出现锂离子浓度降低，这时，在电场的作用下，$LiCoO_2$ 中的 Li 原子就离开点阵位置，在界面失去电子 (氧化) 变成 Li^+，进入电解液，以补充电解液中的锂离子。当这种离子流动达到动态平衡时，就对应于电池的充电平台；当电池达到满充后，$LiCoO_2$ 中的 Li 原子耗尽，继续 (过) 充电，Li^+ 只能靠电解液来提供。这就是充电态的物理导电机制。

放电过程则是从正极–电解液界面开始，在反向电场的作用下，在界面的电解液一侧的 Li^+ 获得电子后回嵌至 $LiCoO_2$，在电解液–负极界面 Li^+ 降低，碳电极中的 Li_xC_6 化合分解，Li 原子离开碳电极的点阵位置，通过界面失去电子，以 Li^+ 状态进入电解液；然后是间隙位置的 Li 原子的离开，石墨点阵的点阵宏观应变、微应变和堆垛无序度都减小，形成 Li^+ 从负极向正极的定向运动。这就是 (放电) 使用状态的导电机制。

14.3 经活化石墨/$LiFePO_4$ 电池充放电的实验研究

14.3.1 经活化电池的充放电过程正极活性材料物相鉴定

图 14.20 给出 0.2C 充电过程的几个阶段正极板的 X 射线衍射花样，并分别用 *Pnma* 正交结构的 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 进行指标化，分别用字母 T 和 H 表示。需要特别说明的是，充电 100%的花样只能用正交结构 (*Pnma*(No.62)34-0134) 的 $FePO_4$，而不能用其他结构 (如 Cmcm(No.63) 或 $P_{22}2222$(No.180)) 的 $FePO_4$ 进行指标化。由此可见，经前述活化后，正极活性物质中存在 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 两种物质，且前者含量较多，随着充电的深度增加；$LiFePO_4$ 逐渐减少，$FePO_4$ 则逐渐增加；充电达 80%时，仍有微量 $LiFePO_4$ 存在，直至充电到 100%才全部为 $FePO_4$。放电过程几个阶段的衍射花样如图 14.21 中所示。由图可见，满充的电池的正极由纯 $FePO_4$ 组成，放电 20%就出现 $LiFePO_4$，并随放电深度增加而增加，直到放电 80%时，虽以 $LiFePO_4$ 为主，但仍存在相当多的 $FePO_4$。把放电 80%正极活性材

料的相组成与充电 20%时的正极活性材料的组成相比较，两者有明显的差别，这显示了正极活性材料在充–放电过程中的不完全可逆性 (或称为非对称性)，但证明在充–放电过程中存在 $LiFePO_4 \longleftrightarrow FePO_4$ 的变化。

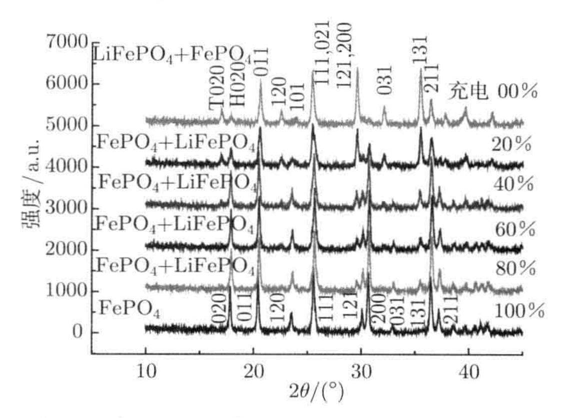


图 14.20 经成活电池 0.2C 充电过程的正极活性材料的 XRD 花样

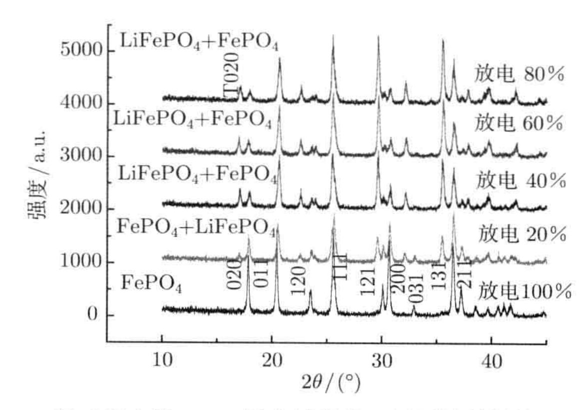


图 14.21 经成活电池 0.2C 放电过程的正极活性材料的 XRD 花样

14.3.2 充放电过程正极活性材料的物相的定量分析 —— 充放电的非对称性研究

为了进一步分析充电过程石墨/$LiFePO_4$ 电池充放电过程中正极活性材料相变的滞后性差异，下面采用泽温的无标样法定量计算充放电各阶段正极活性材料中 $FePO_4$ 和 $LiFePO_4$ 两相的相对含量。当已知各物相的质量吸收系数时，有

$$\left\{\begin{array}{l}\sum\limits_{i=1}^{n}\left[\left(1-\dfrac{I_{iJ}}{I_{iK}}\right)\mu_{mi}x_{iK}\right]=0\\ \sum\limits_{i=1}^{n}x_{iK}=1\end{array}\right. \tag{14.4}$$

式中，下标大写字母表示样品号，小写字母表示样品中物相号。它包括 $(n-1)+1$ 个方程，即 $J=1,2,\cdots,n,\neq K(n-1)+1$ 个方程，每个方程都有 n 个项。如果已知要测定的样品中各物相的质量吸收系数，则从 n 个样品的实验测量可求出各个样品中各相的质量分数 $x_{iK}(K=1,2,\cdots,n;\ i=1,2,\cdots,n)$。各相的质量吸收系数可按式 (14.5) 计算，即

$$\mu_{mi}=\sum_{p}\mu_{mp}\omega_{p} \tag{14.5}$$

式中，μ_{mp} 和 ω_{p} 分别为物相中 p 元素的质量吸收系数和质量分数。

在这里，待测物相为 $FePO_4$ 和 $LiFePO_4$ 相。从手册中查到锂、铁、磷和氧元素对 CuK_{α} 辐射的质量吸收系数分别为 $\mu_{m\mathrm{Li}}=0.716$、$\mu_{m\mathrm{Fe}}=308.0$、$\mu_{m\mathrm{P}}=74.1$ 和 $\mu_{m\mathrm{O}}=11.5$，原子量分别为 $M_{\mathrm{Li}}=6.941$、$M_{\mathrm{Fe}}=55.847$、$M_{\mathrm{P}}=30.974$、$M_{\mathrm{O}}=15.998$。利用式 (14.5) 计算以上两相的质量吸收系数为

$$\begin{aligned}\mu_{m\mathrm{LiFePO_4}}&=\omega_{\mathrm{Li}}\mu_{m\mathrm{Li}}+\omega_{\mathrm{Fe}}\mu_{m\mathrm{Fe}}+\omega_{\mathrm{P}}\mu_{m\mathrm{P}}+\omega_{\mathrm{O}}\mu_{m\mathrm{O}}\\&=\frac{M_{\mathrm{Li}}}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{Li}}+\frac{M_{\mathrm{Fe}}}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{Fe}}\\&\quad+\frac{M_{\mathrm{P}}}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{P}}+\frac{M_{\mathrm{O}}\times4}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{O}}\\&=128.28\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_{m\mathrm{FePO_4}}&=\omega_{\mathrm{Fe}}\mu_{m\mathrm{Fe}}+\omega_{\mathrm{P}}\mu_{m\mathrm{P}}+\omega_{\mathrm{O}}\mu_{m\mathrm{O}}\\&=\frac{M_{\mathrm{Fe}}}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{Fe}}+\frac{M_{\mathrm{P}}}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{P}}\\&\quad+\frac{M_{\mathrm{O}}\times4}{M_{\mathrm{Li}}+M_{\mathrm{Fe}}+M_{\mathrm{P}}+M_{\mathrm{O}}\times4}\cdot\mu_{m\mathrm{O}}\\&=128.25\end{aligned}$$

利用充放电各阶段正极活性材料中两相的相对积分强度，计算其中某阶段 A 中两相的质量分数，代入式 (14.4) 可写成方程组

$$\begin{cases}\left[\left(1-\dfrac{I_{\mathrm{LiFePO_4}B}}{I_{\mathrm{LiFePO_4}A}}\right)128.28x_{\mathrm{LiFePO_4}A}\right]+\left[\left(1-\dfrac{I_{\mathrm{FePO_4}B}}{I_{\mathrm{FePO_4}A}}\right)128.25x_{\mathrm{FePO_4}A}\right]=0\\x_{\mathrm{LiFePO_4}A}+x_{\mathrm{FePO_4}A}=1\end{cases} \tag{14.6}$$

由 Jade6.5 软件拟合得到各充放电状态 XRD 衍射谱中两个相的相对积分强度为 I_{T020} 和 I_{H020}，代入方程组 (14.6) 中求解，可得各充放电状态时正极活性材料中 $FePO_4$ 和 $LiFePO_4$ 的相对含量，结果如图 14.22 所示，—·— 为 45° 线。

由图 14.22 可见，① 即使在 0%SOC 时，正极活性材料也并不完全是 $LiFePO_4$ 相，其中存在着少量的 $FePO_4$ 相 (经计算约 8%)，这是由首次充电时形成了不活泼的 $FePO_4$ 壳层所造成的；② 充放电在相同 SOC 情况下，放电态的 $LiFePO_4$ 的

含量多于充电态，相反 $FePO_4$ 含量放电态明显地低于充电态，这揭示了放电的滞后性，同时也显示了充放电的非对称性。

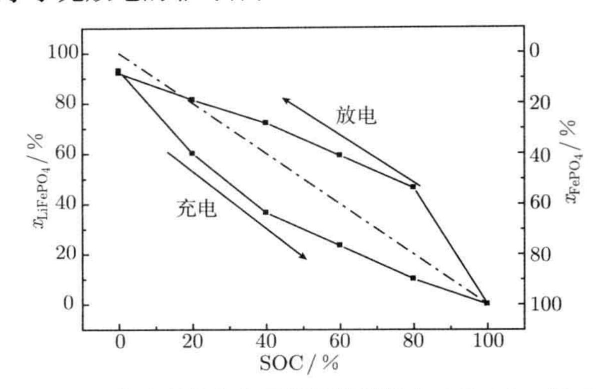


图 14.22 石墨/$LiFePO_4$ 电池充放电中正极活性材料中 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 的含量变化

14.3.3 经活化电池的充放电过程负极活性材料结构演变

图 14.23 给出 0.01 C充电过程的几个阶段负极板的X射线衍射花样，经鉴定其物相组成如表 14.4 所示。

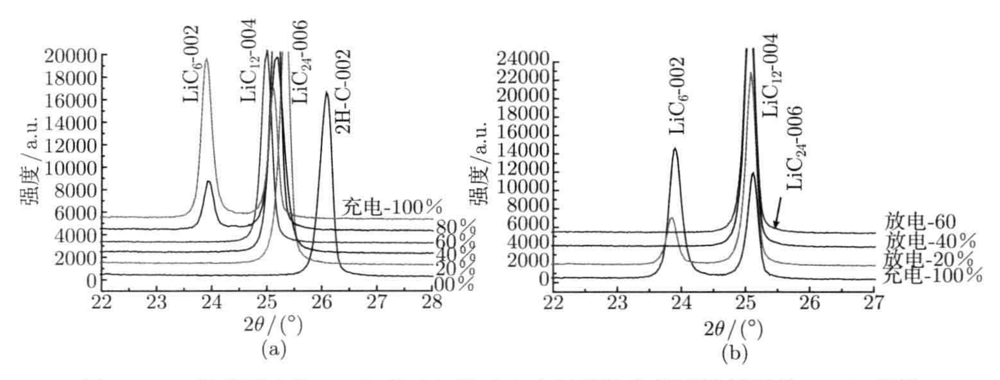


图 14.23 经成活电池 0.2C 充 (a) 放 (b) 电过程的负极活性材料的 XRD 花样

表 14.4

充电态		放电态	
充电深度	物相组成	放电深度	物相组成
0	2H-石墨		
20%	LiC_{24}		
40%	LiC_{12}	60%	$LiC_{12}+LiC_{24}$
60%	LiC_{12}	40%	LiC_{12}
80%	$LiC_{12}+LiC_6$	20%	$LiC_{12}+LiC_6$
100%	LiC_6+LiC_{12}	0	LiC_6+LiC_{12}

由此可见，负极在充放电过程中非对称性不十分明显，虽然 Li 在六方石墨中的固溶现象不明显，但不能获得无固溶过程的结论。总之，与 2H-石墨/$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}M_{1/3})O_2$ 及 2H-石墨/$LiCoO_2$ 电池充–放电过程相比较，锂在碳电极嵌入和 C-Li 化合物的析出顺序是相似的，仅由于正极活性材料的不同，Li 固溶的多少和 C-Li 化合物析出时的充–放电深度有所不同。

14.4 未经成化 2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池的充电过程的研究结果

在 14.3 节的研究中已观察到 2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池在充放电过程中存在 $LiFePO_4 \longleftrightarrow FePO_4$ 的相变，但并不知道相变是如何发生的。让我们仔细研究电池第一次充电过程正极活性材料结构的变化。

未经成化的 2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池第一次 0.01C 充电过程的几个阶段的正极板的 X 射线花样如图 14.24 所示。从图 14.24 可观察到：① 充电至 50%才出现 $FePO_4$ 相，充电深度分别为 50%和 80%都是 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 两相共存，充电 100%才为纯的 $FePO_4$ 相，如图 14.24 和表 14.5 所示；② 表 14.5 中还给出相关的点阵参数和宏观应变，就 $LiFePO_4$ 而言，沿 a 轴和沿 b 轴宏观应变的变化没有什么规律，但沿 c 轴的宏观应变随充电深度增加而增大。这两点似乎表明，从 $LiFePO_4$ 到 $FePO_4$ 的变化有一个过程，即存在 Li 原子离开 $LiFePO_4$ 点阵的过程，也就是存在 $LiFePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow FePO_4(x=1)$ 的过程。

如果进一步考虑，则会发现 $LiFePO_4$、$Li_{1-x}FePO_4$ 和 $FePO_4$ 三者晶体结构惊人的一致性，于是人们可以认为 $LiFePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow FePO_4(x=1)$ 的

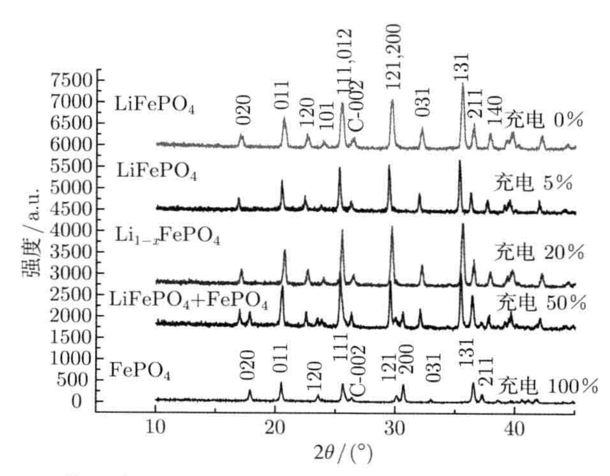


图 14.24 第一次 0.01C 充电过程几个阶段的正极板的 X 射线花样

表 14.5 第一次充电过程几个阶段的正极活性材料的 X 射线数据分析结果

充电深度	存在物相	点阵参数	a	b	c	V
0%	$LiFePO_4$		6.0157	10.3915	4.7207	295.1
		$\varepsilon^{I}(10^{-3})$	0.00	0.00	0.00	0.00
20%	$LiFePO_4$		6.0116	10.3654	4.7342	295.0
		$\varepsilon^{I}(10^{-3})$	−0.68	−2.51	2.86	−0.34
50%	$LiFePO_4$		6.0226	10.4368	4.7451	298.3
	$FePO_4$	$\varepsilon^{I}(10^{-3})$	1.15	4.36	5.17	10.84
80%	$LiFePO_4$		6.0182	10.4049	4.7405	296.8
	$FePO_4$	$\varepsilon^{I}(10^{-3})$	0.42	1.29	4.19	5.76
100%	$FePO_4$		5.8094	9.9222	4.8166	277.6

变化是 Li 原子脱离 $LiFePO_4$ 点阵的结果。人们还可进一步推论，导电锂离子的 (Li^+) 不是由 $LiFePO_4 \longrightarrow FePO_4$ 相变来提供，而是 Li 原子在电场的作用下，离开 $LiFePO_4$ 点阵位置，并由失去一个电子的 Li^+ 来提供。

14.5 2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池中锂的脱嵌机理和导电机制

14.5.1 正极活性材料 $LiFePO_4$ 在充放电过程中相变特征和 Li 的脱嵌机理

2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池在充放电过程中，正极活性材料涉及 $LiFePO_4$、$Li_{1-x}FePO_4$ 和 $FePO_4$ 三种物质。

$LiFePO_4$ 和 $Li_{1-x}FePO_4$ 均能用磷酸锂铁矿 (triphylite) 正交晶系，Pnma (No.62) 空间群指标化，而 $FePO_4$ 属于异磷铁 (锰) 矿 (heterosite) 的正交晶系，也只能用 Pnma(No.62) 空间群指标化。其实际测得的点阵参数为

	a	b	c/Å	V/Å^3	$(V_T - V_H)/V_T$
$LiFePO_4$	6.015 7	10.391 5	4.720 7	295.101	0.00%
$FePO_4$	5.809 4	9.922 2	4.816 6	277.638	−5.92%

晶态 $LiFePO_4$ 每个晶胞包含 4 个 $LiFePO_4$ 分子，即 4 个 Li 原子、4 个 Fe 原子、4 个磷原子和 16 个氧原子，共 28 个原子，其原子位置如下所示。

$$\left.\begin{array}{lcccc} & & x & y & z \\ \text{Li} & 4a & 0 & 0 & 0 \\ \text{Fe} & 4c & 0.282 & 1/4 & -0.023 \\ \text{P} & 4c & 0.095 & 1/4 & 0.418 \\ \text{O1} & 4c & 0.107 & 1/4 & -0.268 \\ \text{O2} & 4c & 0.460 & 1/4 & 0.208 \\ \text{O3} & 8d & 0.165 & 0.043 & 0.288 \end{array}\right\} + (0,\ 1/4,\ 0);\ (1/2,\ 0,\ 1/2);\ (1/2/,\ 1/2,\ 1/2)$$

$FePO_4$ 单胞中也包含 4 个 $FePO_4$ 分子，即 4 个 Fe 原子、4 个磷原子、16 个氧原子，共 24 个原子，其原子位置如下所示。

		x	y	z
Fe	$4c$	0.277	1/4	0.9449
P	$4c$	0.0935	1/4	0.3983
O1	$4c$	0.1167	1/4	0.7131
O2	$4c$	0.4417	1/4	0.1614
O3	$8d$	0.1684	0.0461	0.2513

$+$(0, 1/4, 0); (1/2, 0, 1/2); (1/2/, 1/2, 1/2)

$LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 的晶体结构模型和化学键合情况分别如图 14.25 和图 14.26 所示。由两种物质的结构数据 (包括空间群、点阵参数和单胞中原子位置) 和图 14.25 和图 14.26 结构模型得知，两者的晶体结构几乎相同，从 $LiFePO \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow FePO_4(x = 1)$ 的变化并非真正的结构相变；在电场的作用下，Li 原子逐渐离开 $LiFePO_4$ 晶体点阵的 $4a$ 位置，使得从 $LiFePO_4$ 变成缺 Li 的 $Li_{1-x}FePO_4$，再变成无 Li 的 $FePO_4$，但保持晶体结构基本不变，而仅仅是各原子的晶体学位置作很小移动。所以 $LiFePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow FePO_4$ 的变化不是真正相结构变化的相变，可称为赝相变 (pseudo-phase transition)。同样，在放电过程中 $FePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow LiFePO_4$ 相变也是由于 Li 原子的逐渐回嵌而发生的非真正相结构变化的相变，也是一种赝结构相变，而且是因 Li 原子脱离和回嵌正极活性材料的晶体点阵所引起的。

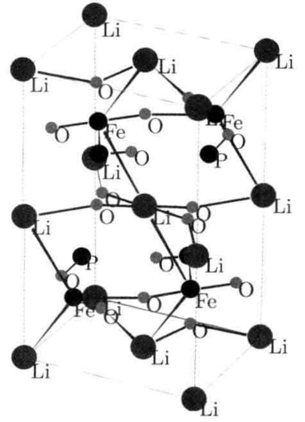


图 14.25　$Pnma$(No.62) 空间群橄榄石 $LiFePO_4$ 的晶体结构模型和键合情况

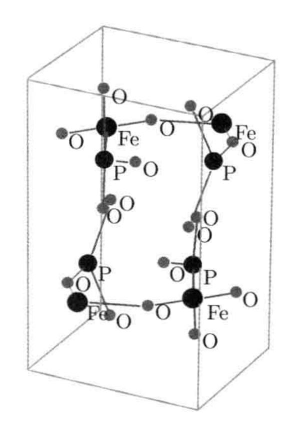


图 14.26　$Pnma$(No.62) 空间群结构的 $FePO_4$ 的结构模型和键合情况

Li 原子在 $LiFePO_4$ 点阵 $4a$ 中有 4 种晶体学位置，即

(0, 0, 0);　(0, 1/2, 0);　(1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 1/2)

从图 14.25 可知，(0, 0, 0) 位置的键合力最弱，(1/2, 1/2, 1/2) 位置的键合力最强，(0, 1/2, 0) 和 (1/2, 0, 1/2) 两个位置的情况差不多，因此，在较小的电场作用下，(0, 0, 0) 位置的 Li 原子首先离开 $LiFePO_4$ 点阵，直至变成 $Li_{0.25}FePO_4$，然后是 (0, 1/2, 0) 和 (1/2, 0, 1/2) 两个位置的 Li 原子相继离开，直至变成缺 Li 的 $Li_{0.50}FePO_4$ 和 $Li_{0.75}FePO_4$，最后是 (1/2, 1/2, 1/2) 位置的 Li 原子离开，直至变成无 Li 的 $FePO_4$。2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池可能在充放电曲线存在 4 个台阶，最前面的和最后的两个台阶相差较大，中间两个台阶相差很小。这在图 14.27 中的实际测得的充–放电曲线得到证明。

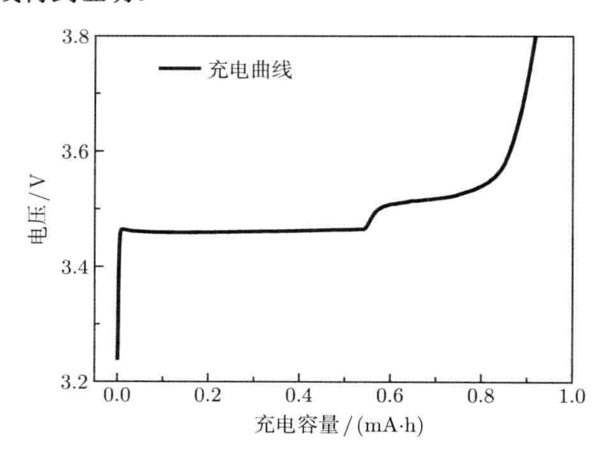


图 14.27 石墨/$LiFePO_4$ 电池的充电及其微分曲线

14.5.2 负极活性材料在充放电过程中的行为

总结 14.2.7 和 14.3.3 节的实验研究结果可知，在充电过发生 $C + xLi = Li_xC_6$，即是有一个过程，理论上为

$x < 0.25$ 时，	形成 C-Li 固溶体 $\longrightarrow$C-Li 固溶体 $+LiC_{24}$
$x = 0.25$ 时，	LiC_{24}
$0.25 < x < 0.50$ 时，	$LiC_{24}+LiC_{12} \longrightarrow LiC_{12}+LiC_{24}$
$x = 0.50$ 时，	LiC_{12}
$0.50 < x < 1.00$ 时，	$LiC_{12}+LiC_6 \longrightarrow LiC_6+LiC_{12}$
$x = 1.00$ 时	LiC_6

但实际情况可能更复杂一些。在充电的不同阶段发生这样的过程，放电则是可逆的过程，并不完全可逆，石墨/$LiCoO_2$、石墨/$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$、石墨/$LiFePO_4$ 电池的充–放电过程都存在非对称性。

14.5.3　2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池的导电机制

总结前面的实验研究和 $LiFePO_4$、$FePO_4$ 晶体结构特征的分析得到结果，2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池的导电机制讨论如下所述。

在刚开始充电时，锂离子的迁移是从负极–电解液的界面开始的。由于锂离子在负极–电解液的界面得到电子嵌入负极，界面上锂离子浓度下降，在溶液中锂离子就像接力赛跑一样从正极向负极迁移来弥补这一浓度空缺。由于锂离子的定向迁移，正极–电解液界面也相应地出现锂离子的浓度下降，这时，在电场的作用下，$LiFePO_4$ 中 (0, 0, 0) 位置的 Li 原子就离开点阵位置，在正极–电解液界面失去电子形成锂离子 (Li^+)，进入电解液以补充电解液中的锂离子。当这种离子流动达到动态平衡时，就对应于电池的充电平台。当电池达到满充后，$LiFePO_4$ 中的 Li 原子耗尽，继续充电，(Li^+) 只能靠电解液来提供，因此电解液的原始成分中必定有 Li^+。可以设想，假如电解液中的电解质不存在 Li^+，充电时，锂离子的迁移必定从正极–电解液开始，从 $LiFePO_4$ 点阵脱离的 Li 原子转移到电解液中，然后通过电解液迁移到负极表面，嵌入石墨，这必定对应于高的充电平台。电池放电时，Li^+ 的迁移是从正极–电解液的界面开始的，过程与充电相反。

通过对已成化电池充放电过程和未经成化电池的第一次充放电过程中正负极活性材料结构演变的实验研究，以及对 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 结构特征的晶体学分析，探讨了 $LiFePO_4 \longrightarrow FePO_4$ 相变的本质、物理过程和充放电的导电机制。因此，得出如下结论。

(1) 充放电过程中的导电 Li^+ 不是由 $LiFePO_4$ 到 $FePO_4$ 的相变来提供，而是由 Li 原子在 $LiFePO_4$ 和 $FePO_4$ 脱离和回嵌来提供；

(2) 从 $LiFePO_4$ 到 $FePO_4$ 的膺结构相变有一个过程，即

$$LiFePO_4 \longrightarrow LiFePO_4 + Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 + LiFePO_4 \longrightarrow$$

$$Li_{1-x}FePO_4 + FePO_4 \longrightarrow FePO_4$$

(3) 锂原子在 2H-石墨中的嵌入也有从 C-Li 固溶体 $\longrightarrow CLi_{24} \longrightarrow CLi_{12} \longrightarrow CLi_6$ 的过程。

(4) 2H-石墨/$LiFePO_4$ 电池的导电不能用相变机制来解释，而脱离 $LiFePO_4$ 点阵和嵌入石墨电极的 Li^+ 在电场作用下定向迁移和运动。

于是，可以把充电过程在正极中的反应写成

$$2LiFePO_4 \rightarrow LiFePO_4 + Li_{1-x}FePO_4 + xLi^+ \rightarrow Li_{1-x}FePO_4 + xLi^+ + FePO_4 \rightarrow FePO_4$$

在负极中的反应

$$C \rightarrow x\mathrm{Li{-}C}(\text{固溶体}) \rightarrow x\mathrm{Li{-}C}(\text{固溶体}) + LiC_{24} \rightarrow LiC_{24} + LiC_{12} \rightarrow LiC_{12} + LiC_6 \rightarrow LiC_6$$

(5) 无论是充电过程，还是放电过程，氧化–还原的主体是 Li 原子，并分别在正负两个电极上被氧化–还原。虽然，在充放电过程由于 Li 原子的脱嵌而发生 $LiFePO_4 \longleftrightarrow FePO_4$ 膺结构相变，同时出现 $Fe^{+3} \longleftrightarrow Fe^{+2}$ 的变化，但这种所谓的氧化–还原都在正极上发生，并分别在充电过程和放电过程发生。根据化学电源 (电池) 在充放电过程中的氧化和还原，无论是充电过程，还是放电过程，都是分别在正负极上发生的原则，因此导电的相变理论是不能成立的。这里必须强调的是，在充电时，因为 Li 原子离开 $LiFePO_4$ 点阵和继后的 $Li_{1-x}FePO_4$ 点阵才发生 $LiFePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow FePO_4$，不是这种相变来提供锂离子；相反，在放电时，是因 Li 原子回嵌入 $FePO_4$ 和继后的 $Li_{1-x}FePO_4$ 点阵，才发生 $FePO_4 \longrightarrow Li_{1-x}FePO_4 \longrightarrow LiFePO_4$，这种因果关系不能搞反了。

把用于绿色电池在充放电过程中的宏观应变、微观应变和精细结构的 X 射线分析方法用于这类电池的循环、储存过程的研究也取得许多成果。

参 考 文 献

程国峰, 杨传铮, 黄月鸿. 2010. 纳米材料的 X 射线分析. 北京: 化学工业出版社.

李国欣. 2007. 新型化学电源技术概论. 上海: 上海科学技术出版社.

李辉, 杨传铮, 刘芳. 2008. 测定六方石墨堆垛无序度的 X 射线衍射新方法. 中国科学, B 辑: 化学, 38(9): 755–850.

李佳, 杨传铮, 张建, 等. 2009. 石墨/$Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 电池嵌脱锂物理机制的研究, 物理学报, 58(6): 6573–6581.

李佳, 杨传铮, 张建, 等. 2010. 石墨/$LiCoO_2$ 电池充放电过程电极活性材料结构演变研究. 化学学报, 68(7): 646–652.

李玉霞, 杨传铮, 娄豫皖, 等. 2009. MH/Ni 电池充放电过程导电物理机制的研究. 化学学报, 67(9): 901–909.

娄豫皖, 杨传铮, 马丽萍, 等. 2006. 中国科学 E 辑：技术科学, 36(5): 467–482.

王超群, 邢政良, 王宁, 等. 1999. 镍电极上 γ-NiOOH 的定量相分析. 电源技术, 23(6): 328–331.

夏保佳, 杨传铮, 张建, 等. 2012. 绿色二次电池的化学物理研究.

邢政良, 李国勋, 王超群, 等. 1999. 镍电极在充放电过程中的 XRD 原位观测. 电源技术, 23(2): 140–142.

杨传铮, 娄豫皖, 李玉霞, 等. 2009. MH-Ni 电池电极活性材料精细结构与电池性能关系研究的一些进展. 物理学进展, 29(1): 108–126.

杨传铮, 娄豫皖, 夏保佳, 2012. X 射线衍射化镍氢电池化学物理研究中的应用, 理学 X 射线衍射仪用户文集, 56–74.

杨传铮, 娄豫皖, 夏保佳. 2009. 镍–氢电池充放电过程的化学物理现象和机制. 吉首大学学报 (自然科学版), 30: (6): 54–58.

杨传铮, 张建, 夏保佳. 2012, X 射线衍射化锂离子化学物理研究中的应用, 理学 X 射线衍射仪用户文集, 3–18.

张建, 王倩, 谢晓华, 等. 2012. 锂离子电池充放电过程的应变分析和导电机制. 物理科学期刊, 2(3): 72–86.

Amatucci G G, Taracin J M, Klein L C. 1996. CoO_2, The end member of Li_xCoO_2 solid solution. J. Electrochem. Soc., 143(3): 1114–1123.

Destenay D. 1948. Mem.Soc. Roy. Sci., 10(4): 28; Wilson A J C. 1950. Structure Reports, 13: 319.

Eventoff W, Martin R, Peacor D R. 1972. Amer. Min., 57: 45–51; Structure Reports, 38A: 314.

Li Hui, Yang Chuan-Zheng & Liu Fang, Novel method for Determining Disorder Degree in Hexagonal Graphite by X-ray Diffraction, Sci. China Ser. B Chem., 2009, 25(1): 1–7.

Lou Y W, Yang C Z, Ma L P, et al. 2006. Comparative study on microstructure of β-$Ni(OH)_2$ as cathode material for Ni-MH battery. Science in China, ser. E: Technological Science, 49(3): 297–312.

Reimers J N, Dahn J R. 1992. Electrochemcal and In situ x-ray diffraction studies of Lithium intercalation in Li_xCoO_2. J. Electrom. Soc., 139(8): 2091–2096.

Sun X, Yang X Q, McBreen J, et al. 2001. New phases and phase transitions observed in $Li_{1-x}CoO_2$-based cathode materials. J. Power Sources, 97–98: 274–276.

Wang Q, Lou Y W, Yang Chuan Z, 2012. Phase transition narue and Conducting Mechanism during charge-dicharge Process for 2H-graphyte/LiFePO4, Chemical Research in Chinese University.

Yang X Q, Sun X, McBreen J. 2000. New phases and phase transitions observed in $Li_{1-x}CoO_2$ during charge: in situ synchrotron X-ray diffraction studies. Electrochem. Cummun., 2: 100–103.

附录 1　应力相关单位制及其转换

本书所涉及的单位有长度单位、面积单位、力的单位和应力单位，而应变是无量纲的。在各种单位制中又涉及公制单位制、国际单位制，还有英美国家用的英制单位系统。这三种单位制在文献和书籍中经常使用，有必要对它们作简单介绍。将三种单位制的长度、面积、力和应力的单位及其换算分别列入表 1.1~ 表 1.4 中，以便参考和查用。

表 1.1　长度单位及其换算

单位制	国际单位制	公制单位制	英制
基本单位	米　m	米　m	英寸 (英尺)　in(ft)
导出单位	1km=1000m $1\mu m=10^{-6}m$ $1nm=10^{-7}m$ $1Å=10^{-10}m=10^{-8}cm$ 1m=10dm=100cm=1000mm	$1mm=10^{-3}m$	1ft=12in
单位换算	1in=25.4mm=2.54cm 1ft=30.48cm=0.3048m		1m=3.2808ft=39.3696in 1cm=0.03281ft=0.393696in

表 1.2　面积单位及其换算

单位制	国际单位制	公制单位制	英制
基本单位	m^2		in^2
导出单位	$1m^2=10^4cm^2=10^6mm^2=10^{12}\mu m^2$		$1ft^2=144in^2$
单位换算	$1in^2=645.16mm^2=6.4516cm^2$ $1m^2=1549.9654in^2$;　$1cm^2=0.15499654in^2$		

表 1.3　力的单位及其换算

单位制	国际单位制	公制单位制	英制
基本单位	牛顿 (千牛顿)　N(kN)	公斤力　kgf	磅 (千磅)　b(kips)
单位换算	1kips=4.448kN=453.592kgf; 1b=4.448N=453.592kgf; 1kN=0.2248kips 1kN=101.977kgf; $1kgf=9.8110^{-1}N$		

表 1.4　应力的单位及其换算

<table>
<tr><th>单位制</th><th colspan="2">国际单位制</th><th colspan="2">公制单位制</th><th colspan="2">英制</th></tr>
<tr><td>基本单位</td><td>帕斯卡</td><td>Pa</td><td>公斤力/毫米 ^{2}</td><td>kgf/mm^2</td><td>千磅/英寸 ^{2}</td><td>$kips/in^2$</td></tr>
<tr><td>导出单位</td><td colspan="2">$kPa=10^3Pa$, $MPa=10^6Pa$
$GPa=10^9Pa$, $TPa=10^{12}Pa$</td><td>公斤力/厘米 ^{2}
公斤力/米 ^{2}</td><td>kgf/cm^2
kgf/m^2</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>单位换算</td><td colspan="6">$1Pa=1N/m^2=1.02\times10^{-7}kgf/mm^2=0.102kgf/m^2$
$1kgf/m^2=98066.5\times10^4Pa$; $1kgf/cm^2=98066.5Pa$; $1kgf/mm^2=980.665Pa$
1 托 (Torr)=1 毫米汞柱 (mmHg)=133.32 帕斯卡 (Pa)
1 巴 (bar)=10^5Pa=1.0197kg/cm^2=14.50psi
1kg/cm^2=14.22br/in^2(psi)
1 磅/英寸 ^{2}(1br/in^2)=6894.8(帕斯卡)Pa=0.07031kg/cm^2=0.06895bar(巴)</td></tr>
</table>

附录 2　常用材料的杨氏模量、泊松比 ν、$S_2^{hkl}/2$ 和 S_1^{hkl}

表 2.1　常用金属合金杨氏模量 $E(\mathrm{N/mm^2})$ 和泊松比 ν 和 $S_2^{hkl}/2$ 和 $S_1^{hkl}(10^{-6}\mathrm{mm^2/N})$

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
α-Fe, BCC 结构, $a=0.28656$nm					Cr, BCC, $a=0.28847$nm				
222	248	0.25	5.05	−1.01	321	260	0.21	4.50	−0.77
310	181	0.32	7.27	−1.75	222	287	0.22	4.69	−0.84
220	220	0.28	5.81	−1.27	310	268	0.19	4.14	−0.65
211	220	0.28	5.81	−1.27	220	268	0.21	4.50	−0.77
200	165	0.33	8.09	−2.03	211	298	0.21	4.50	−0.77
110	220	0.28	5.81	−0.27	200	268	0.18	3.94	−0.59
					110	268	0.21	4.50	−0.77
W, BCC, $a=0.31653$nm					CuZn47, BCC, $a=0.2637$nm				
400	400	0.28	3.21	−0.71	321	90	0.36	15.10	−4.03
321	401	0.28	3.20	−0.71	222	158	0.26	8.01	−1.67
222	401	0.28	3.20	−0.71	310	50	0.43	28.72	−8.57
310	400	0.28	3.21	−0.71	220	90	0.36	15.10	−4.03
220	401	0.28	3.20	−0.71	211	90	0.36	15.10	−4.03
211	401	0.28	3.20	−0.71	200	40	0.44	36.39	−11.13
200	400	0.28	3.21	−0.71	110	90	0.36	15.10	−4.03
110	401	0.28	3.20	−0.71					
CrNi 钢, FCC, $a=0.359091$nm					Cu, FCC, $a=0.36148$nm				
420	176	0.31	7.48	−1.79	420	116	0.36	11.72	−3.11
331	217	0.27	5.85	−1.24	331	144	0.33	9.21	−2.27
400	139	0.35	9.76	−2.55	400	91	0.39	15.24	−4.28
222	247	0.24	5.01	−0.96	222	165	0.30	7.91	−1.84
311	175	0.31	7.52	−1.80	311	116	0.36	11.79	−3.13
220	207	0.28	6.19	−0.136	220	137	0.34	9.74	−2.45
200	139	0.35	9.76	−2.55	200	91	0.39	15.24	−4.28
111	247	0.24	5.01	−0.98	111	165	0.30	7.91	−1.84
Al, FCC, $a=0.40497$nm					AlZn6MgCu, FCC, $a=0.40549$nm				
511	68	0.36	20.02	−5.27	511	68	0.36	20.02	−5.27
333	73	0.35	18.56	−4.79	333	73	0.35	18.56	−4.79
422	71	0.35	19.02	−4.94	422	71	0.35	19.02	−4.94
420	69	0.35	19.52	−5.11	420	69	0.35	19.52	−5.11

续表

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
Al, FCC, $a=0.40497$nm					AlZn6MgCu, FCC, $a=0.40549$nm				
331	71	0.35	18.89	−4.90	331	71	0.35	18.89	−4.90
400	67	0.36	20.41	−5.40	400	67	0.36	20.41	−5.40
222	73	0.35	18.56	−4.79	222	73	0.35	18.56	−4.79
311	69	0.35	19.54	−5.11	311	69	0.35	19.54	−5.11
220	71	0.35	19.02	−4.94	220	71	0.35	19.02	−4.94
200	67	0.36	20.41	−5.40	200	67	0.36	20.41	−5.40
111	73	0.35	18.56	−4.79	111	73	0.35	18.56	−4.79
CuZn37, FCC, $a=0.3693$nm					Ni, FCC, $a=0.35239$nm				
420	102	0.37	13.40	−3.59	420	203	0.32	6.47	−1.55
331	131	0.33	10.11	−2.49	331	240	0.28	5.36	−1.18
400	78	0.40	18.01	−5.13	400	168	0.35	8.02	−2.07
222	154	0.30	8.40	−1.92	222	264	0.26	4.78	−0.99
311	101	0.37	13.49	−3.62	311	203	0.32	6.50	−1.56
220	124	0.34	10.80	−2.72	220	231	0.29	5.59	−1.26
200	78	0.40	18.01	−5.13	200	168	0.35	8.02	−2.07
111	154	0.30	8.40	−1.92	111	264	0.26	4.78	−0.99
NiCr2Co10, FCC, $a=0.3518$nm					CoCr20Mo10, FCC, $a\approx0.359$nm				
420	203	0.32	6.47	−1.55	420	194	0.33	6.83	−1.68
331	240	0.28	5.36	−1.18	331	238	0.29	5.39	−1.20
400	168	0.35	8.02	−2.07	400	151	0.36	8.85	−2.35
222	264	0.26	4.78	−0.99	222	271	0.26	4.65	−0.95
311	203	0.32	6.50	−1.56	311	193	0.33	6.87	−1.69
220	231	0.29	5.59	−1.26	220	227	0.30	5.70	−1.30
200	168	0.35	8.02	−2.07	200	154	0.36	8.85	−2.35
111	264	0.26	4.78	−0.99	111	271	0.26	4.65	−0.95
α-Ti, CPH, $a=0.29512$, $c=0.46845$nm					α-Co, CPH, $a=0.25054$, $c=0.4089$nm				
006	128	0.30	10.16.	−2.34					
302	111	0.33	11.98	−2.97					
213	113	0.32	11.68	−2.83					
300	110	0.33	12.09	−3.00					
201	117	0.32	11.28	−2.74					
105	125	0.30	10.40	−2.40					
212	111	0.33	11.98	−2.97					
114	119	0.31	11.01	−2.61	114	216	0.31	6.06	−1.44
211	110	0.33	12.09	−3.00	211	214	0.31	6.12	−1.45
210	110	0.33	12.09	−3.00	210	216	0.31	6.06	−1.44
203	115	0.32	11.48	−2.78	203	208	0.32	6.35	−1.54
104	124	0.31	10.56	−2.50	104	233	0.29	5.54	−1.24
202	112	0.33	11.88	−2.95	202	208	0.32	6.35	−1.54
004	128	0.30	10.16	−2.34	004	259	0.27	4.90	−1.04

续表

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
α-Ti, CPH, $a = 0.29512$, $c = 0.46845$nm					α-Co, CPH, $a = 0.25054$, $c = 0.4089$nm				
201	110	0.33	12.09	−3.00	201	213	0.31	6.15	−1.46
112	113	0.32	11.68	−2.83	112	208	0.32	6.35	−1.54
200	110	0.33	12.09	−3.00	200	216	0.31	6.06	−1.44
103	121	0.31	10.83	−2.56	103	223	0.30	5.83	−1.35
110	110	0.33	12.09	−3.00	110	216	0.31	6.06	−1.44
102	117	0.32	11.28	−2.74	102	212	0.31	6.18	−1.46
101	112	0.33	11.88	−2.95	101	208	0.32	6.35	−1.54
002	128	0.30	10.16	−2.34	002	259	0.27	4.90	−1.04
100	110	0.33	12.09	−3.00	100	216	0.31	6.06	−1.44
Mg, CPH, $a = 0.32094$, $c = 0.52103$nm									
220	45	0.29	28.67	−6.44	203	44	0.29	29.32	−6.59
124	44	0.29	29.32	−6.59	104	46	0.28	27.83	−6.09
106	47	0.28	27.23	−5.96	202	44	0.29	29.32	−6.59
205	44	0.29	29.32	−6.59	004	48	0.27	26.46	−5.63
006	48	0.27	26346	−5.63	201	45	0.29	28.67	−6.44
302	44	0.29	29.32	−6.59	112	44	0.29	29.32	−6.59
123	44	0.29	29.32	−659	200	45	0.29	28.67	−6.44
300	45	0.29	28.67	−6.44	103	45	0.29	28.67	−6.44
204	44	0.29	29.32	−6.59	110	45	0.29	28.67	−6.44
122	44	0.29	29.32	−6.59	102	44	0.29	30.01	−6.74
105	46	0.28	27.83	−6.09	101	44	0.29	29.32	−6.59
114	44	0.29	29.32	−6.59	002	48	0.27	26.46	−5.63
211	45	0.29	28.67	−6.44	100	45	0.29	28.67	−6.44
120	45	0.29	28.67	−6.44					

表 2.2　一些陶瓷材料和硬质合金杨氏模量 E(N/mm^2) 和泊松比 ν 和 $S_2^{hkl}/2$ 和 S_1^{hkl}(10^{-6}mm^2/N)

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
TiC, FCC, $a = 0.432\ 70$nm					TiN, FCC, $a = 0.4240$nm				
511	444	0.19	2.69	−0.44	511	439	0.19	2.71	−0.43
333	430	0.20	2.80	−0.47	333	418	0.21	2.88	−0.49
422	434	0.20	2.77	−0.46	422	424	0.20	2.83	−0.47
420	439	0.20	2.73	−0.45	420	431	0.20	2.77	−0.45
331	433	0.20	2.78	−0.47	331	423	0.20	2.84	−0.48
400	448	0.19	2.66	−0.43	400	445	0.19	2.67	−0.42
222	430	0.20	2.80	−0.47	222	418	0.21	2.88	−0.49
311	439	0.20	2.73	−0.45	311	432	0.20	2.77	−0.45
220	434	0.20	2.77	−0.46	220	424	0.20	2.83	−0.47
200	448	0.19	2.66	−0.43	200	445	0.19	2.67	−0.42
111	430	0.20	2.80	−0.47	111	418	0.21	2.88	−0.49

续表

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
α-Al_2O_3, 菱形 (三方) 结构, $a = 0.47589$nm, $c = 1.2991$nm									
330	408	0.23	3.01	−0.56	300	408	0.23	3.01	−0.56
4010	343	0.27	3.70	−0.79	214	360	0.26	3.50	−0.72
416	356	0.27	3.57	−0.76	116	376	0.25	3.32	−0.66
2014	392	0.30	3.32	−0.77	024	415	0.22	2.94	−0.53
3012	359	0.26	3.51	−0.72	113	376	0.25	3.32	−0.66
1310	398	0.23	3.09	−0.58	110	408	0.23	3.01	−0.56
2110	366	0.25	3.42	−0.68	104	359	0.26	3.51	−0.72
226	376	0.25	3.32	−0.66	012	415	0.22	2.94	−0.53
β-Si_3N_4, 六方结构，$a = 0.76044$nm, $c = 0.29075$nm, 同性常数经实验室标定									
413	310	0.27	4.10	−0.87	511	310	0.27	4.10	−0.87
720	310	0.27	4.10	−0.87	212	310	0.27	4.10	−0.87
323	310	0.27	4.10	−0.87	330	310	0.27	4.10	−0.87
540	310	0.27	4.10	−0.87	411	310	0.27	4.10	−0.87
303	310	0.27	4.10	−0.87	231	310	0.27	4.10	−0.87
631	310	0.27	4.10	−0.87	002	310	0.27	4.10	−0.87
701	310	0.27	4.10	−0.87	320	310	0.27	4.10	−0.87
441	310	0.27	4.10	−0.87	221	310	0.27	4.10	−0.87
203	310	0.27	4.10	−0.87	301	310	0.27	4.10	−0.87
502	310	0.27	4.10	−0.87	210	310	0.27	4.10	−0.87
521	310	0.27	4.10	−0.87	101	310	0.27	4.10	−0.87
618	310	0.27	4.10	−0.87	200	310	0.27	4.10	−0.87
142	310	0.27	4.10	−0.87	110	310	0.27	4.10	−0.87
232	310	0.27	4.10	−0.87	100	310	0.27	4.10	−0.87
430	310	0.27	4.10	−0.87					
SiC, FCC, $a = 0.4349$nm					SiC_2H, 六方结构 $a = 0.307\ 63$nm, $c = 0.504\ 80$nm				
511	353	0.22	346	−0.63	214	439	0.17	2.67	−0.39
333	464	0.14	2.44	−0.29	213	443	0.16	2.62	−0.36
422	422	0.17	2.77	−0.40	300	469	0.14	2.43	−0.30
420	385	0.20	3.11	−0.51	212	452	0.16	2.57	−0.35
331	434	0.16	2.67	−0.37	105	476	0.14	2.39	−0.29
400	332	0.24	3.73	−0.72	114	444	0.17	2.64	−0.38
222	464	0.14	2.44	−0.29	211	464	0.15	2.48	−0.32
311	384	0.20	3.13	−0.52	210	469	0.14	2.43	−0.30
220	422	0.17	2.77	−0.40	203	439	0.17	2.67	−0.39
200	332	0.24	3.73	−0.72	201	460	0.15	2.50	−0.33
111	464	0.14	2.44	−0.29	103	454	0.16	2.56	−0.35
					110	496	0.14	2.43	−0.30
					102	441	0.17	2.65	−0.39
					101	446	0.16	2.60	−0.36
					002	502	0.13	2.25	−0.26
					100	469	0.14	2.43	−0.30

续表

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
SiC_4H, 六方结构, $a=0.3073$, $c=1.0053$nm									
218	439	0.17	2.67	−0.39	109	472	0.15	2.44	−0.32
2010	447	0.16	2.60	−0.36	206	439	0.17	2.67	−0.39
217	440	0.17	2.66	−0.39	205	441	0.17	2.65	−0.39
209	444	0.17	2.64	−0.38	202	460	0.15	2.50	−0.33
300	469	0.14	2.43	−0.30	106	454	0.16	2.56	−0.35
215	447	0.16	2.60	−0.36	110	469	0.14	2.43	−0.30
214	452	0.16	2.57	−0.35	105	447	0.16	2.60	−0.36
1010	476	0.14	2.39	−0.29	104	441	0.17	2.65	−0.39
213	458	0.15	2.51	−0.33	103	439	0.17	2.67	−0.39
212	461	0.15	2.48	−0.32	102	446	0.16	2.60	−0.36
SiC_6H, 六方结构, $a=0.30806$, $c=1.51173$nm									
2015	447	0.16	2.60	−0.36	208	440	0.17	2.66	−0.39
2111	440	0.17	2.66	−0.39	203	460	0.15	2.50	−0.33
1017	480	0.14	2.38	−0.29	201	468	0.14	2.44	−0.30
219	443	0.16	2.62	−0.36	109	454	0.16	2.56	−0.35
217	448	0.16	2.59	−0.36	107	445	0.17	2.63	−0.38
1015	476	0.14	2.39	−0.29	105	439	0.17	3.67	−0.39
213	464	0.15	2.48	−0.32	103	440	0.17	2.66	−0.39
211	469	0.14	2.43	−0.30	101	446	0.16	2.60	−0.36
209	439	0.17	2.67	−0.39	100	465	0.15	2.47	−0.32
1013	470	0.15	2.45	−0.32					
WC, 硬质合金, 六方结构, $a=0.29063$, $c=0.28367$nm, 成分：64.5%WC, 25.5%(Ti,Ta,Ni), 10%Co									
212	568	0.17	2.06	−0.30	201	515	0.19	2.31	−0.37
113	645	0.17	1.81	−0.26	102	618	0.18	1.82	−0.28
301	483	0.21	2.51	−0.41	200	438	0.20	2.74	−0.46
300	438	0.20	2.74	−0.46	111	547	0.19	2.17	−0.35
103	631	0.19	1.89	−0.30	002	591	0.19	2.01	−0.32
211	491	0.20	2.44	−0.41	110	452	0.22	2.70	−0.49
202	616	0.20	1.95	−0.32	101	616	0.20	1.95	−0.32
003	591	0.19	2.01	−0.32	100	438	0.20	2.71	−0.46
210	452	0.22	2.70	−0.49	001	591	0.19	2.01	−0.32
112	624	0.16	1.86	−0.26					
ZrO+8Mol-&Y_2O_3, FCC, $a=0.5134$nm									
533	208	0.33	6.42	−1.61	420	239	0.31	5.47	−1.29
620	261	0.29	4.94	−1.12	331	211	0.33	6.33	−1.58
600	296	0.26	4.27	−0.89	400	296	0.26	4.27	−0.89
442	206	0.34	6.49	−1.61	222	198	0.34	6.77	−1.73
531	226	0.32	5.86	−1.42	311	240	0.31	5.45	−1.29
440	216	0.33	6.14	−1.52	220	216	0.33	6.14	−1.52
511	268	0.29	4.79	−1.07	200	296	0.25	4.27	−0.89
333	198	0.34	6.77	−1.73	111	198	0.34	6.77	−1.73
422	216	0.33	6.14	−1.52					

续表

hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}	hkl	E	ν	$S_2^{hkl}/2$	S_1^{hkl}
ZrO+3Mol-&Y_2O_3, 四方晶系, $a=0.510$, $c=0.517$nm									
226	177	0.29	7.29	−1.64	331	165	0.35	8.18	−2.12
533	160	0.35	8.44	−2.19	313	159	0.35	8.49	−2.20
335	152	0.33	8.75	−2.17	400	294	0.23	4.18	−0.78
620	235	0.29	5.49	−1.23	004	217	0.19	5.48	−0.88
602	233	0.29	5.54	−1.24	222	149	0.35	9.06	−2.35
206	195	0.25	6.41	−1.28	311	201	0.32	6.57	−1.59
424	153	0.34	8.76	−2.22	113	177	0.29	7.29	−1.64
315	166	0.30	7.83	−1.81	220	172	0.35	7.84	−2.03
440	172	0.35	7.85	−2.03	2022	163	0.32	8.11	−1.98
404	163	0.32	8.10	−1.96	00	294	0.23	4.18	−0.78
115	201	0.24	6.17	−1.19	002	217	0.19	5.48	−0.88
422	171	0.34	7.84	−1.99	111	149	0.35	9.06	−2.35
224	158	0.32	8.35	−2.03					

附录 3　FCC 晶体的位错比对因子

表 3.1　作为弹性各向异性 A_i 函数的 FCC 晶体螺型位错比对因子的典型值

hkl	m	j	A_i						
			0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	4	8
200	2	1	0.176 7	0.216 5	0.250 0	0.306 2	0.353 6	0.500 0	0.707 1
	1	2	0	0	0	0	0	0	0
220	2	2	0.221 0	0.198 5	0.187 5	0.178 6	0.178 6	0.187 5	0.221 0
	1	1	0	0	0	0	0	0	0
111	1	1	0.314 3	0.256 6	0.222 2	0.181 4	0.157 1	0.111 1	0.078 6
	1	2	0	0	0	0	0	0	0

表 3.2　作为弹性各向异性 A_i 和 C_{12}/C_{44} 比率函数的 FCC 晶体刃型位错比对因子的典型值

hkl	m	j	A_i						
			0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	4	8
$C_{12}/C_{44}=0.5$			刃型位错比对因子						
200	2	1	0.2099	0.2440	0.2676	0.3076	0.3369	0.4213	0.5322
	1	2	0.0071	0.0088	0.0109	0.0173	0.0245	0.0528	0.0932
220	2	1	0.1676	0.1836	0.1933	0.2063	0.2132	0.2260	0.2392
	2	4	0.0418	0.0379	0.0363	0.0353	0.0358	0.0417	0.0561
	1	1	0.06406	0.6029	0.5814	0.5544	0.0246	0.5102	0.4927
	1	3	0.1150	0.0660	0.0456	0.0294	0.0246	0.0464	0.0867
111	2	1	0.3427	0.3222	0.3103	0.2922	0.2801	0.2515	0.2258
	1	3	0.1595	0.1190	0.1011	0.0817	0.0721	0.0535	0.0382
	1	4	0.0094	0.0034	0.0013	0.0013	0.0036	0.0161	0.0357
$C_{12}/C_{44}=1$			刃型位错比对因子						
200	2	1	0.2028	0.2362	0.2604	0.3039	0.3378	0.4383	0.5622
	1	2	0.0059	0.0086	0.0120	0.0215	0.0313	0.0669	0.1133
220	2	1	0.0416	0.1833	0.1944	0.2120	0.2239	0.2528	0.2823
	2	4	0.1671	0.0369	0.0348	0.0335	0.0342	0.0424	0.0596
	1	1	0.6305	0.5838	0.5574	0.5208	0.4994	0.4585	0.0414
	1	3	0.1327	0.0773	0.0511	0.0237	0.0140	0.0153	0.0414
111	2	1	0.3372	0.3130	0.2987	0.0005	0.2638	0.2138	0.2096
	1	3	0.1816	0.1352	0.1126	0.0773	0.0712	0.0458	0.0294
	1	4	0.0106	0.0041	0.0015	0.0223	0.0022	0.0132	0.0311

续表

hkl	m	j	A_i						
			0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	4	8
$C_{12}/C_{44}=2$			刃型位错比对因子						
200	2	1	0.1981	0.2345	0.2625	0.3152	0.3572	0.4778	0.6119
	1	2	0.0069	0.0117	0.0169	0.0299	0.0425	0.0849	0.1367
220	2	1	0.1793	0.2005	0.2160	0.2425	0.2612	0.3066	0.3490
	2	4	0.0417	0.0359	0.0333	0.0320	0.0332	0.0443	0.0638
	1	1	0.6198	0.5650	0.5335	0.4897	0.4544	0.4174	0.3891
	1	3	0.1643	0.1028	0.0715	0.0357	0.0208	0.0119	0.0298
111	2	1	0.3339	0.3064	0.2901	0.2267	0.2523	0.2227	0.2012
	1	3	0.2303	0.1823	0.1579	0.1278	0.1122	0.0855	0.0700
	1	4	0.0124	0.0052	0.0021	0.0004	0.0016	0.0120	0.0292
$C_{12}/C_{44}=3$			刃型位错比对因子						
200	2	1	0.1985	0.2384	0.2697	0.3290	0.3758	0.5060	0.6427
	1	2	0.0094	0.0155	0.0217	0.0364	0.0502	0.0958	0.1499
220	2	1	0.1958	0.2213	0.2399	0.2714	0.2932	0.3452	0.3920
	2	4	0.0420	0.0354	0.0327	0.03147	0.0330	0.0455	0.0659
	1	1	0.6148	0.5562	0.5224	0.4758	0.4491	0.4003	0.3709
	1	3	0.1895	0.1248	0.0911	0.0518	0.0348	0.0220	0.0362
111	2	1	0.2741	0.2264	0.2017	0.1708	0.1545	0.1265	0.1105
	1	3	0.3346	0.3053	0.2882	0.2636	0.2489	0.2195	0.1992
	1	4	0.0137	0.0060	0.0027	0.0006	0.0017	0.0121	0.0291

附录 4　BCC 晶体的位错比对因子

表 4.1　作为弹性各向异性 A_i 和 C_{12}/C_{44} 比率函数的 BCC 晶体螺型位错比对因子的典型值

hkl	*m*	*j*	A_i							
			0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	8.0
C_{12}/C_{44}=0.5			螺型位错比对因子							
110	1	1	0.2623	0.2381	0.2222	0.2032	0.1921	0.1797	0.1730	0.1618
	1	2	0.0227	0.0037	0	0.0059	0.0154	0.0323	0.0450	0.0745
200	1	1	0.1545	0.1928	0.2222	0.2642	0.2930	0.3309	0.3560	0.4161
222	3	2	0.1860	0.1292	0.0988	0.0685	0.0542	0.0414	0.0356	0.0269
	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
C_{12}/C_{44}=1			螺型位错比对因子							
110	1	1	0.2624	0.2374	0.2222	0.2041	0.1937	0.1819	0.1755	0.1673
	1	2	0.0212	0.0033	0	0.0053	0.0136	0.0285	0.0401	0.0688
200	1	1	0.1563	0.1940	0.2222	0.2621	0.2888	0.3246	0.3493	0.4129
222	3	2	0.1827	0.1278	0.0988	0.0696	0.0559	0.0428	0.0364	0.0263
	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
C_{12}/C_{44}=2			螺型位错比对因子							
110	1	1	0.2606	0.2399	0.2222	0.2053	0.1955	0.1844	0.1784	0.1712
	1	2	0.0195	0.0030	0	0.0046	0.0120	0.0257	0.0365	0.0653
200	1	1	0.1590	0.1956	0.2222	0.2591	0.2842	0.3186	0.3431	0.4113
222	3	2	0.1782	0.1260	0.0988	0.0715	0.0582	0.0451	0.0385	0.0274
	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0

表 4.2　作为弹性各向异性 A_i 和 C_{12}/C_{44} 比率函数的 BCC 晶体刃型位错比对因子的典型值

hkl	*m*	*j*	A_i							
			0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	8.0
C_{12}/C_{44}=0.5			刃型位错比对因子							
110	2	1	0.3553	0.3684	1.0968	0.3892	0.3974	0.4099	0.4208	0.4630
	1	2	0.3269	0.2850	0.8108	0.2214	0.1966	0.1634	0.1419	0.1027
	1	3	0.1379	0.1121	0.3573	0.0878	0.0803	0.0696	0.0617	0.0452
	2	4	0.0138	0.0079	0.0223	0.0075	0.0115	0.0229	0.0367	0.0974
200	2	1	0.1505	0.1793	0.6556	0.2431	0.2801	0.3518	0.4230	0.6968
	1	2	0.0579	0.0617	0.2027	0.0687	0.0724	0.0788	0.0843	0.1011
222	1	1	0.6545	0.6110	1.8244	0.5348	0.5011	0.4508	0.4136	0.3227
	2	3	0.1213	0.1075	0.3429	0.0968	0.0934	0.0871	0.0815	0.0656
	1	4	0.0128	0.0092	0.0225	0.0051	0.0041	0.0037	0.0043	0.0094

续表

hkl	m	j	A_i							
			0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	8.0
C_{12}/C_{44}=1			刃型位错比对因子							
110	2	1	0.3466	0.3571	1.3182	0.3771	0.3870	0.4047	0.4212	0.4811
	1	2	0.3241	0.2776	0.8619	0.2061	0.1792	0.1454	0.1256	0.0945
	1	3	0.1599	0.1285	0.5809	0.0908	0.0784	0.6350	0.0548	0.0418
	2	4	0.0165	0.0092	0.0363	0.0086	0.0142	0.0308	0.0501	0.1280
200	2	1	0.1440	0.1737	0.7807	0.2522	0.3033	0.4043	0.5023	0.8492
	1	2	0.0551	0.0588	0.2155	0.0668	0.0714	0.0795	0.0865	0.1064
222	1	1	0.6394	0.5906	1.9392	0.5045	0.4670	0.4128	0.3747	0.2873
	2	3	0.1353	0.1160	0.4688	0.0932	0.0851	0.0739	0.0665	0.0127
	1	4	0.0132	0.0091	0.0239	0.0046	0.0038	0.0041	0.0055	0.0509
C_{12}/C_{44}=2			刃型位错比对因子							
110	2	1	0.3419	0.3520	1.4939	0.37580	0.3878	0.4111	0.4323	0.5054
	1	2	0.3213	0.2699	0.9285	0.1926	0.1657	0.1343	0.1176	0.0942
	1	3	0.2074	0.1752	0.9433	0.1334	0.1196	0.1030	0.0934	0.0764
	2	4	0.0216	0.0126	0.0590	0.0125	0.0206	0.0401	0.0678	0.1660
200	2	1	0.1414	0.1773	0.9734	0.2835	0.3533	0.4865	0.6083	1.0094
	1	2	0.0521	0.0558	0.2321	0.0650	0.0705	0.0804	0.0886	0.1108
222	1	1	0.6222	0.5692	2.0892	0.4767	0.4376	0.3828	0.3435	0.2632
	2	3	0.1656	0.1415	0.6697	0.1084	0.0964	0.0812	0.0718	0.0543
	1	4	0.0138	0.0091	0.0258	0.0043	0.0039	0.0052	0.0074	0.0163

索　　引

《现代物理基础丛书》已出版书目

(按出版时间排序)

1. 现代声学理论基础	马大猷 著	2004.03
2. 物理学家用微分几何 (第二版)	侯伯元, 侯伯宇 著	2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法	程建春 编著	2004.08
4. 计算物理学	马文淦 编著	2005.05
5. 相互作用的规范理论 (第二版)	戴元本 著	2005.07
6. 理论力学	张建树, 等 编著	2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论 (上册 · 第二版)	梁灿彬, 周 彬 著	2006.01
8. 物理学中的群论 (第二版)	马中骐 著	2006.02
9. 辐射和光场的量子统计	曹昌祺 著	2006.03
10. 实验物理中的概率和统计 (第二版)	朱永生 著	2006.04
11. 声学理论与工程应用	朱海潮, 等 编著	2006.05
12. 高等原子分子物理学 (第二版)	徐克尊 著	2006.08
13. 大气声学 (第二版)	杨训仁, 陈 宇 著	2007.06
14. 输运理论 (第二版)	黄祖洽 著	2008.01
15. 量子统计力学 (第二版)	张先蔚 编著	2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉 著	2008.05
17. 激光光散射谱学	张明生 著	2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺 著	2008.07
19. 狭义相对论 (第二版)	刘 辽, 等 编著	2008.07
20. 经典黑洞与量子黑洞	王永久 著	2008.08
21. 路径积分与量子物理导引	侯伯元, 等 著	2008.09
22. 量子光学导论	谭维翰 著	2009.01
23. 全息干涉计量——原理和方法	熊秉衡, 李俊昌 编著	2009.01
24. 实验数据多元统计分析	朱永生 编著	2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论(中册 · 第二版)	梁灿彬, 周 彬 著	2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论	张竞上 著	2009.03
27. 工程电磁理论	张善杰 著	2009.08
28. 微分几何入门与广义相对论(下册 · 第二版)	梁灿彬, 周 彬 著	2009.08
29. 经典电动力学	曹昌祺 著	2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙	王永久 著	2010.04

31. 高等结构动力学(第二版)	李东旭 著	2010.09
32. 粉末衍射法测定晶体结构(第二版 · 上、下册)	梁敬魁 编著	2011.03
33. 量子计算与量子信息原理	Giuliano Benenti 等 著	
——第一卷：基本概念	王文阁, 李保文 译	2011.03
34. 近代晶体学(第二版)	张克从 著	2011.05
35. 引力理论(上、下册)	王永久 著	2011.06
36. 低温等离子体	B. M. 弗尔曼, И. M. 扎什京 编著	
——等离子体的产生、工艺、问题及前景	邱励俭 译	2011.06
37. 量子物理新进展	梁九卿, 韦联福 著	2011.08
38. 电磁波理论	葛德彪, 魏 兵 著	2011.08
39. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 1 卷：基础理论	姬 扬 译	2012.02
40. 激光光谱学	W. 戴姆特瑞德 著	
——第 2 卷：实验技术	姬 扬 译	2012.03
41. 量子光学导论(第二版)	谭维翰 著	2012.05
42. 中子衍射技术及其应用	姜传海, 杨传铮 编著	2012.06
43. 凝聚态、电磁学和引力中的多值场论	H. 克莱纳特 著	
	姜 颖 译	2012.06
44. 反常统计动力学导论	包景东 著	2012.06
45. 实验数据分析(上册)	朱永生 著	2012.06
46. 实验数据分析(下册)	朱永生 著	2012.06
47. 有机固体物理	解士杰, 等 著	2012.09
48. 磁性物理	金汉民 著	2013.01
49. 自旋电子学	翟宏如, 等 编著	2013.01
50. 同步辐射光源及其应用(上册)	麦振洪, 等 著	2013.03
51. 同步辐射光源及其应用(下册)	麦振洪, 等 著	2013.03
52. 高等量子力学	汪克林 著	2013.03
53. 量子多体理论与运动模式动力学	王顺金 著	2013.03
54. 薄膜生长(第二版)	吴自勤, 等 著	2013.03
55. 物理学中的数学物理方法	王怀玉 著	2013.03
56. 物理学前沿——问题与基础	王顺金 著	2013.06
57. 弯曲时空量子场论与量子宇宙学	刘 辽, 黄超光 著	2013.10
58. 经典电动力学	张锡珍, 张焕乔 著	2013.10
59. 内应力衍射分析	**姜传海, 杨传铮 编著**	**2013.11**

(O-5320.01)

科学数理分社
电 话：(010) 64033664
E-mail：math-phy@mail.sciencep.com
网 址：http：//www.math-phy.cn

销售分类建议：材料、高等物理

www.sciencep.com



定 价：129.00 元

[General Information]
书名=内应力衍射分析
页数=414
SS号=13433258